UNIVERSITY OF HAWAII
MAY 5 '49 LIBRARY

BAND 111 NOVEMBER 1948 HEFT 2

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

PROF. DR. LOTHAR HOCK
MARBURG/LAHN

DOZ. DR. F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

INHALT

Aus der Chemischen Abteilung am Hygienischen Institut der Universität Kiel

Thiele, H. und H. Micke (Kiel), Über Strukturen in inotropen Gelen (mit 8 Abb.) 73

Breitner, H. J. (Uffeln), Rhythmische Kristallisation beim Gefrieren von Wasser (mit 11 Abb.) 80

Kutzelnigg, A. (Homberg), Rhythmische Entmischung. . . 82

Ramsauer, R. (Oldenburg), Physikalische Probleme der Grenzschichtreibung Teil I: Die Zusammenhänge zwischen Reibungsbeiwert und Normallast bei der Grenzschichtreibung (mit 9 Abb.) 83

Zahn, H. (Badenweiler), Beitrag zur Stereochemie des Kollagens (mit 5 Abb.) 96

Kruse, J. (Hamburg), Methode zur Sichtbarmachung der Vulkanisations-Reaktion im Kautschuk (mit 10 Abb.) . 100

Hauser, E. A. (Cambridge, Mass., USA), Penicillin — ein kolloider Elektrolyt (mit 3 Abb.) 103

Lepeschkin, W. W. (Bethesda), Neue Methoden bei der Untersuchung der Proteine und der Wärmewirkung auf dieselben 107

Gundermann, E. (Borsdorf-Leipzig), Über die Kolloide in technischen Zuckerlösungen (mit 1 Abb.) 111

Naeser, G. (Duisburg), Erste internationale pulvermetallurgische Tagung. Nach Selbstberichten zusammengestellt 123

Hoffmann, K. (Frankfurt a. M. - Höchst), Bericht über die Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker in der britischen Zone vom 1. bis 4. September in Hannover 126

Müller, F. H. (Marburg), 47. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft in Stuttgart vom 7. bis 10. Oktober 1948 128

Müller, F. H. (Marburg), Bericht über die Tagung der Gruppe Kunststoffchemie im Verein Deutscher Chemiker in Leverkusen am 19. Oktober 1948 131

Berichtigung: **Brauer, P.**, Über die Reflexion weißen Lichtes an mit mehreren dünnen Schichten bedecktem Glase Kolloid-Z. **110**, 93 (1948) 132

Berichtigung: **Kast, W.** und **L. Flaschner**, Eine röntgenographische Methode zur Bestimmung des Verhältnisses von kristalliner u. amorpher Substanz in Zellulosefasern Kolloid-Z. **111**, 14 (1948) 132

Bücherbesprechungen 133

Referate:

III. Kolloidforschung 135
IV. Methoden, Apparate, Analyse 136
VI. Biochemie und Medizin 136
VII. Technische Kolloidforschung 143

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF, FRANKFURT AM MAIN

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Auerbach, R. (Neumünster-Holst.), Die elektrische Leitfähigkeit fester Dispersoide.

Brintzinger, H., u. B. Hesse (Heidenheim-Brenz), Dialkylaminmethylole, Tetraalkylaminmethylendiamine und Alkyloxaziolidive als Gelatinehärtungs- und Gerbmittel.

v. Eichborn (Königstein), Theorie der kapillaren Flüssigkeitsformen und ihrer Randlinien seit 150 Jahren.

Elsaesser, V. (Dahlerhöh), Die mechanischen Vorgänge beim Spinnprozeß des Kupferkunstseide-Streckspinnverfahrens.

Frömel, W. (Freising/Obb.), Die Bodenkörperregel bei Huminsäuren aus Moorböden.

Joly, M. (Paris), Sammelbericht über französische Arbeiten auf dem Gebiete der Kolloide zwischen 1940 und 1947.

Kalauch, C. (Dresden), Chemisch-physikalische Vorgänge an Grenzflächen.

Müller, F. H. (Marburg), Hochmolekulare Thixotropie.

Münster, A. (Wiesbaden-Kostheim), Thermodynamik und Statistik hochmolekularer Lösungen. II. Zusammenfassender Bericht.

Pfeiffer, H. (Bremen), Auflichtmikroskopische Messungen der Anisotrophie-Parameter zur quantitativen Erfassung der Dicke des Plasmalemmas roter Blutzellen.

Ramsauer, R. (Oldenburg), Physikalische Probleme der Grenzschichtreibung Teil II: Energetische Betrachtungen zur Grenzschichtreibung.
Teil III: Verschleiß und Grenzschichtreibung.

Reitstötter, J. (Berlin), Die derzeitigen Möglichkeiten für einen gewerblichen Rechtsschutz in Deutschland und für Deutsche im Ausland.

Sippel, A. (Freiburg i. Br.), Die Veränderungen von Reißfestigkeit und Polymerisationsgrad bei Kunstfasern durch Bestrahlung und der Zusammenhang dieser Erscheinungen mit dem molekularen Feinbau, insbesondere bei Zellulose (derivaten).

Wagenknecht, Fr. (Wiggensbach/Allgäu), Über die elektrischen und magnetischen Eigenschaften von ferromagnetischem γ-Eisen (III)-oxyd im hochfrequenten Wechselfeld.

Wannow, H. A. (Wennigsen) und Fr. Thormann, Beitrag zur Bestimmung der Kettenlängenverteilung der Zellulose.

Weineck, E. (Magdeborn), Aggregation und Desaggregationsvorgänge beim Ultravirus.

Zahn, H. (Badenweiler), Zur Elektronenmikroskopie der Naturseide.

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern sowie vom Verlag entgegengenommen. Sie müssen leicht leserlich, einseitig und mit Schreibmaschine geschrieben sein.

Die Schriftleitung bittet um Verständnis dafür, daß bei allen für die Kolloid-Zeitschrift eingehenden Beiträgen besonders strenge Auswahl getroffen und besonderer Nachdruck auf größtmögliche Kürze gelegt werden muß. Abbildungen können nur Aufnahme finden, wenn gute reproduktionsfähige Vorlagen beigegeben werden. Ihre Zahl soll auf das unbedingt notwendige Maß beschränkt sein. Tabellen usw. können nur gebracht werden, wenn sie klar und übersichtlich gegliedert und geschrieben sind und wenn sie sich innerhalb des Satzspiegels unterbringen lassen. Werden Arbeitsergebnisse usw. durch Tabellen oder Abbildungen erläutert, so ist nach Tunlichkeit nur eine dieser Möglichkeiten anzuwenden. Knappe Zusammenfassung am Schlusse der Arbeiten ist nach wie vor notwendig. Die Verwendung von Kleindruck erhöht die Übersichtlichkeit und Lesbarkeit einer Arbeit. Das Wesentliche wird dabei durch die normale Textschrift hervorgehoben. In den Manuskripten sind deshalb die Teile, die mit Kleindruck gebracht werden sollen, zu kennzeichnen.

Literaturangaben sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Jahrgang, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten. In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor weiterhin Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck. — Autoren von Originalarbeiten erhalten bis zu 75 Sonderdrucke kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert. — Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. — Originalbeiträge, redaktionelle Mitteilungen, Bücherbesprechungen sind an Herrn **Professor Dr. Lothar Hock, (16) Krofdorf bei Gießen** oder **Doz. Dr. F. Horst Müller, Weilburg/Lahn, Limburger Str. 12,** einzusenden.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 5 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen möglichst 4 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M.-Griesheim,** Einbaumstraße 2, Fernruf 72001, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Otto Specht, Frankfurt a. M.-Eschersheim,** Häberlinstraße 45, Fernruf 24064 (Postscheck Frankfurt a. M. 58183) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M., können auf nachstehende Konten geleistet werden: Hessische Bank Frankfurt a. M. Nr. II 49829 oder Postscheck Hessische Bank Frankfurt a. M. 500 zu Gunsten Verlag Dr. Dietrich Steinkopff oder Nassauische Landesbank Höchst-Griesheim Nr. 107879. — Bezieher aus der Ostzone richten ihre Zahlungen an **Verlag Theodor Steinkopff, Dresden-A 53,** Loschwitzer Str. 32, Postscheck Dresden 17417.

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M. — Lizenz Nr. US-W-2040 — Herausgeber: Professor Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn und Doz. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn — Auflage 1400 — Erscheinungsweise: monatlich einmal — Preis pro Band DM 24.— Printed in Germany.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**
Band 111 November 1948 Heft 2

Aus der Chemischen Abteilung am Hygienischen Institut der Universität Kiel

Über Strukturen in ionotropen Gelen

Von Heinrich Thiele und Heinrich Micke

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 2. Oktober 1948)

Auf dem Gebiet der Mineralogie wie der Biologie findet sich eine ganze Reihe von Gebilden, welche periodische Abscheidungen zeigen. Zu diesen gehören Achate, Oolithe sowie Perlen, Stärkekörner und einige organische Konkremente wie Harnsteine und Gallensteine.

W. J. Schmidt[1]), Frey-Wissling[2]), Liesegang[10]) und Schade[3]) haben sich mit Untersuchungen über die Entstehung dieser Bildungen befaßt. Schade unterscheidet bei den organischen Konkrementen erstens reine Kolloidsteine: die Eiweißstoffe; zweitens kombinierte Kolloid-Kristalloidsteine, charakterisiert durch konzentrische Schichtungen und Radiärstrahlen, und drittens reine Kristalloidsteine, wie Uratsteine aus tropfiger Entmischung.

Vorherrschend sind nach Schade die ersten beiden Bildungsarten, die sich zum Teil überlagern können. Die ersteren sind die Schichtungen durch Apposition bei zentrifugalem Fortschritt der Bildung. Die zweiten sind die Schichtungen durch rhythmische Niederschlagsbildung zu Folge sekundären Eindringens von Lösungsstoffen in ein ursprünglich schichtungsfreies Kolloidgebilde. Schade sieht die Schichtungen erster Art als vorherrschend an. Die Schichtungen durch sekundäre zentripetale Diffusion — Liesegangsche Ringe — sind untergeordnet. Er zieht sogar in Betracht, ob diese Schichtungen überhaupt Einfluß haben. Es scheint aber, daß sie in ihrer Entstehung den Achaten und Oolithen nahekommen. Er nimmt an, daß die Steinbildung auf ein Ausfallen oder Auskristallisieren aus übersättigten Lösungen beruht. Hierzu genügt irgend ein Anlaß. So schreibt er: „Zur Annahme einer noch nicht erkannten geheimnisvollen Sonderwirkung für den Steinkern ist kein Grund mehr vorhanden. Der Steinkern hat im wesentlichen kein stoffliches Kennzeichen. Aehnlich wie andere Fremdkörper der verschiedensten Art kann auch eine Luftblase in übersättigter Lösung als Steinkern wirken."

Die Hexenringe werden von Jost[4]) mit den Liesegangschen Ringen verglichen. Aber man kann von Periodizität analog den Liesegang-Ringen nur in einem erweiterten Sinn sprechen. Hexenringe sind biologische Erscheinungen, die durch die Lebensvorgänge der Pilze bedingt sind.

Aehnlich wie Schade sind Herzog und Gonell[5]) in ihren Arbeiten nicht zu einem befriedigenden Ergebnis gekommen. Sie schreiben: „Während eine Reihe von Untersuchungen über die Bildung der anorganischen Stütz- und Skelettsubstanzen vorliegt, ist das Problem, welche Faktoren Orientierung und Größe der Kristallite regulieren, kaum erörtert, jedenfalls ungeklärt."

Es erschien uns von Interesse, die Synthese solcher regelmäßigen Strukturen zu versuchen. Ionen können anisotrope Kolloide ausrichten[6]). Ionotropie ist die Richtwirkung von Ionen auf anisodiametrische Solteilchen. Ionen bewirken zuerst eine Ausrichtung und danach eine Koagulation, so daß anisotrope Gele und Gallerten entstehen[7]).

Bei einigen Solen erfolgt die gerichtete Koagulation außerdem periodisch in konzentrischen Ringen. Besonders gut eignen sich hierfür die Sole der Graphitsäure. Das Sol der Quecksilbersulfosalizylsäure ergibt tangentiale und radiale Strukturen.

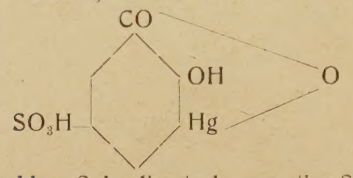
Den Untersuchungen lag der Gedanke zugrunde, erstens inwieweit diese konzentrischen Ringe sich mit den Liesegangschen Schichtungen identifizieren lassen; zweitens von welchen physikalischen und chemischen Faktoren ihre Entstehung abhängt.

Die Darstellung der Graphitsäure erfolgte nach der Methode von Staudenmaier, die von uns verbessert wurde[8]).

Graphit von gut kristallinem Vorkommen wird mit einem Gemisch von einem Teil Salpetersäure und zwei Teilen Schwefelsäure versetzt. In kleineren Mengen und längeren Zeitabständen wird bei 25° C Kaliumchlorat zugefügt, um die Bildung von Mellithsäure gering zu halten. Danach muß man die Graphitsäure von dem anhaftenden Oxydationsgemisch durch Waschen mit heißer 65%-iger Salpetersäure trennen. Die Salpetersäure wird dann durch Dekantieren und wiederholtes Schlämmen mit Wasser verdrängt.

Um ein einwandfreies, elektrolytfreies Sol zu bekommen, wird dann die Graphitsäure einer Elektrodialyse unterworfen. Durch Schütteln und Peptisieren stellt man das Graphitsäuresol her.

Quecksilbersulfosalizylsäure: Diese Säure, die nach Ostwald und Mertens[9]) folgende Strukturformel besitzt,



bildet farblose Sole, die starke negative Strömungsdoppelbrechung zeigen. Für die Herstellung nimmt man 5%ige Sulfosalizylsäure in Wasser und versetzt sie in der Wärme bei 60—80° unter dauerndem Rühren mit einer wäßrigen Aufschlämmung von fein pulverisiertem, gefälltem gelben Quecksilberoxyd. Das Quecksilberoxyd wird in kleinen Portionen zugegeben, bis gerade eine Abscheidung des Quecksilbersalzes der Quecksilbersulfosalizylsäure auftritt. Diese wird dann durch Abfiltrieren von dem Sol getrennt. Das so erhaltene wasserklare, farblose, viskose Sol gehört zu den Semikolloiden, ein großer Teil ist molekular gelöst. Als Kolloidelektrolyt besitzt es eine hohe Leitfähigkeit. In dem Sol befinden sich die kolloid gelösten Anteile mit den ionogen gelösten im Gleichgewicht. Bei steigender Temperatur nimmt die Strömungsdoppelbrechung ab. Das Gleichgewicht wird zu ungunsten der langgestreckten Kolloidteilchen verschoben. Beim Altern des Soles bilden sich gröbere Teilchen, die die Strömungsdoppelbrechung abschwächen. Diese Tatsache ließ sich bestätigen. Man kann aber durch Peptisieren in der Wärme das Sol wieder in seinen alten Zustand überführen.

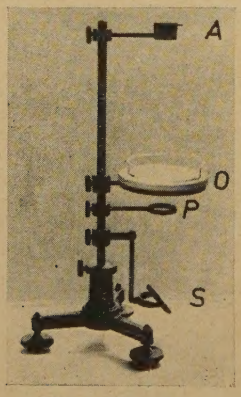


Abb. 1 Polariskop

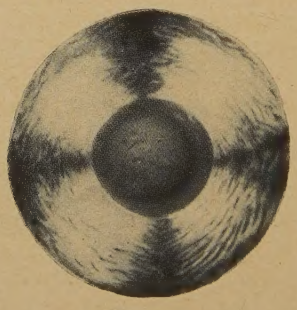


Abb. 2
Anisotropes Gel von Quecksilbersulfosalizylsäure mit Sr $(OH)_2$.
Im pol. Licht+Nicols. 2-fach.

Wir verwandten für die Messungen flache Glasschalen mit einem Durchmesser von 10 cm, die vorher auf ihre optische Brauchbarkeit geprüft waren. Die Solmenge betrug 10 ccm, falls nicht ausdrücklich anders vermerkt. Abb. 1 zeigt das verwendete Polariskop. Das Licht einer starken Lichtquelle fällt auf den Spiegel S und gelangt von dort durch den Polarisator*) P zum Objekt. Dieses liegt als Sol oder Gel in flacher Glasschale auf dem Objekttisch O, der sich genau horizontal einstellen läßt. Man betrachtet das Objekt durch den Analysator A, vor den ein Gips Rot I gebracht werden kann. Alle Teile sind verschiebbar am Stativ angebracht.

*) ein Turmalin oder Polaroid der Firma Zeiß, Jena oder Leitz, Wetzlar.

Es war notwendig, nun Versuche mit vielen Elektrolyten durchzuführen, da die einzelnen Elektrolyte eine verschieden starke Richtwirkung besitzen. Aus 150 Einzelversuchen ergab sich, daß man innerhalb des periodischen Systems folgende Einteilung vornehmen kann:

1. Isotrope Gele.
2. Anisotrope Gele.
3. Durch chemische Reaktion wird Auflösung der Solteilchen bewirkt.
4. Es tritt keine Veränderung ein.

Die kapillaraktiven Stoffe rufen bei beiden Solen das den Ionen entgegengesetzte Vorzeichen der Doppelbrechung hervor.

Wie erwähnt, eignen sich die Sole der Graphitsäure und der Quecksilbersulfosalizylsäure besonders für Untersuchung periodischer Abscheidungen. Die Versuche wurden anfangs an einem konzentrierten Sol von Quecksilbersulfosalizylsäure durchgeführt. Nachdem sich dort periodische Abscheidungen zeigten, die stark doppelbrechend waren, wurden weitere Versuche mit einer jeweils um die Hälfte verdünnten Lösung angestellt. Bei Konzentrationsverminderung ergab sich, daß die Abscheidungsformen gleichmäßiger wurden. Wurde aber eine bestimmte Konzentration unterschritten, so hörte die ringförmige Abscheidung auf, und es entstand an ihrer Stelle eine radiale Struktur. Die Versuche wurden mit den Elektrolyten in Form kleiner Kristalle von Strontiumhydroxyd, Thoriumnitrat, Cer(IV)-sulfat, Nickelsulfat, Uranylnitrat und metallischem Magnesium durchgeführt.

Die Tabelle Ia—d gibt die Meßergebnisse wieder.

Tabelle 1

Doppelbrechung und Abscheidungsformen bei verschiedenen Konzentrationen der Quecksilbersulfosalizylsäure

1a Strontiumhydroxyd

Konzentration des Sols	Optisches Verhalten	Bemerkung über die Struktur
8,6 %	anisotrop	Gel period. Abscheidung
4,3 %	anisotrop	Gel period. Abscheidung
2,1 %	anisotrop	Gel period. Abscheidung
1,1 %	isotrop	Gel strahlige Abscheidung
0,5 %	isotrop	Gel strahlige Abscheidung
0,3 %	isotrop	Gel ungeordnete Abscheidg
0,1 %	isotrop	Gel ungeordnete Abscheidg

1b Thoriumnitrat		
Konzentration des Sols	Optisches Verhalten	Bemerkung über die Struktur
8,6 %	anisotrop	Gel period. Abscheidung
4,3 %	anisotrop	Gel period. Abscheidung
2,1 %	anisotrop	Gel period. Abscheidung
1,1 %	isotrop	Gel strahlige Abscheidung
0,5 %	isotrop	Gel flockt aus
0,3 %	isotrop	Häutchen flockt aus
0,1 %	isotrop	Häutchen flockt aus

1c Cer(IV)-sulfat		
8,6 %	anisotrop	Gel period. Abscheidung
4,3 %	anisotrop	Gel period. Abscheidung
2,1 %	anisotrop	Gel period. Abscheidung
1,1 %	isotrop	Gel Übergang zu strahlig
0,5 %	isotrop	Gel strahlige Abscheidung
0,3 %	isotrop	Häutchen flockt aus
0,1 %	isotrop	Häutchen flockt aus

1d Magnesium		
8,6 %	anisotrop	Gel period. Abscheidung
4,3 %	anisotrop	Gel period. Abscheidung
2,1 %	anisotrop	Gel period. Abscheidung
1,1 %	isotrop	Gel Übergang zu strahlig
0,5 %	isotrop	Gel strahlige Abscheidung
0,3 %	isotrop	Häutchen flockt aus
0,1 %	isotrop	Häutchen flockt aus

Quecksilbersulfosalizylsäure mit Strontiumhydroxyd

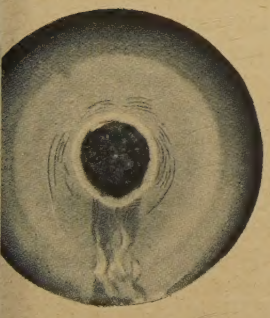


Abb. 3 Sol-Konz. 8,6 %

Abb. 4 Sol-Konz. 2,1%

Abb. 5 Sol-Konz. 1,1 %

Abb. 3 und Abb. 4 zeigen schalige Strukturen im Gel, während Abb. 5 und Abb. 6 die strahligen Abscheidungen erkennen lassen.

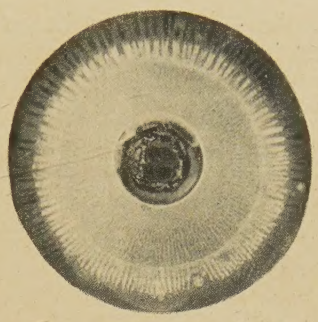


Abb. 6 Sol-Konz. 0,5 %

Mit einem Sol von Graphitsäure, dessen Konzentration jeweils um die Hälfte herabgesetzt war, wurde die gleiche Versuchsreihe durchgeführt. Die Tabellen 2a—c zeigen die Ergebnisse. Auch bei der Graphitsäure finden wir ähnliche Erscheinungen.

Tabelle 2

Doppelbrechung und Abscheidungsformen in Abhängigkeit von verschiedenen Konzentrationen der Graphitsäure

Konzentration	Optisches Verhalten	Bemerkung über die Struktur
2a Strontiumhydroxyd		
0,354 %	anisotrop	Gel Form der Abscheidung nicht erkennbar
0,177 %	anisotrop	Gel Form der Abscheidung nicht erkennbar
0,088 %	anisotrop	Gel period. Abscheidung
0,044 %	anisotrop	Gel period. Abscheidung
0,022 %	anisotrop	Gel Übergang zu strahlig
0,011 %	isotrop	Gel strahlige Abscheidung
0,006 %	isotrop	Gel flockig
2b Thoriumnitrat		
0,354 %	anisotrop	Gel Form der Abscheidung nicht erkennbar
0,177 %	anisotrop	Gel period. Abscheidung
0,088 %	anisotrop	Gel Schlierenbildung
0,044 %	anisotrop	Gel Schlierenbildung
0,022 %	isotrop	Gel flockig
0,011 %	isotrop	Häutchen überhaupt keine Abscheidung
2c Cadmiumazetat		
0,354 %	anisotrop	Gel Form der Abscheidung nicht erkennbar
0,177 %	anisotrop	Gel period. Abscheidung
0,088 %	anisotrop	Gel Übergang zu strahlig
0,044 %	anisotrop	Gel strahlige Abscheidung
0,022 %	isotrop	Gel flockig
0,011 %	isotrop	Häutchen überhaupt keine Abscheidung

Aus den Meßergebnissen und den Figuren ist ersichtlich, daß unterhalb einer bestimmten kritischen Konzentration sich keine schaligen, sondern strahlige Figuren bilden. Diese Konzentrationen liegen bei Graphitsäure um 0,1% und bei Quecksilbersulfosalizylsäure um 1,0 %.

Bei den Versuchen mit variierter Konzentration des Sols bilden sich Figuren von großer Symmetrie, insbesondere die der Abbildungen 4 und 6.

Die Deutung dieser regelmäßigen Formen bringt keine Schwierigkeiten. Sie wird die folgenden Punkte berücksichtigen.

Bei hoher Solkonzentration diffundieren die Ionen des Elektrolyten gleichmäßig zentrifugal und bilden eine ebene, glatte Front. Sie treffen stets auf genügend Kolloidteilchen. Daher kann sich ein zusammenhängendes Gel, aus vielen einzelnen Membranen entstanden, ausbilden. Die Solteilchen liegen stets tangential, wie das Verhalten im Polariskop zeigt. — Abb. 1. Das gebildete Gel ist genau kreisförmig.

Bei niederer Solkonzentration tritt etwas anderes hinzu. Anfangs bildet sich, wie man an Abb. 4 — 6 ohne weiteres erkennen kann, auch hier eine Membran aus. Diese ist aber dünn. Innerhalb der Membran ist Elektrolytlösung eingeschlossen. Das ganze wirkt wie eine osmotische Zelle. Es dringt aus dem Sol Wasser durch die Membran nach innen ein.

Der dann im Innern entstehende höhere osmotische Druck hat einen höheren hydrostatischen Druck zur Folge. Dieser versucht sich auszugleichen und dehnt die Membran etwas aus. Dadurch bilden sich in der Membran feine Risse in regelmäßigen Abständen. Durch sie hindurch dringt nun Elektrolyt leichter als durch die intakte Membran. Damit tritt zum Vorgang der Diffusion noch die Konvektion. Die Front des diffundierenden Ionenstromes ist nun nicht mehr eben und glatt, sondern ungleichförmig wellig (Abbildung 7b).

Der wellige Ionenstrom trifft auf neue Solteilchen, die er nun nicht mehr tangential, sondern etwas schräg liegend koaguliert. Diese Schräglage wird mit zunehmendem Abstand vom Zentrum immer steiler und ergibt radiale Figuren (Abbildung 6).

Diese zeigen eine gewisse Aehnlichkeit mit den Wuchsformen der Ferrozyankupfermembranen und denen von Silikaten. Und in der Tat sind sie diesen vergleichbar. Allerdings fehlt jenen die große Regelmäßigkeit. Das Regelmäßige bei ionotropen Gebilden hat seine Ursache in der Anisotropie der Solteilchen, welche geordnet koaguliert werden. Bei der Bildung der ionotropen Gele ist daher zu unterscheiden zwischen gleichmäßiger Diffusion und ungleichmäßiger Diffussion oder besser zwischen Diffusion und Konvektion 7b. Beide Arten sind zur Erläuterung schematisch dargestellt.

Eine Bestätigung dieser Deutung der Vorgänge gibt die folgende Beobachtung. Das zentripetal in den Elektrolyten durch Osmose eindringende Wasser kann bei hohen Solkonzentrationen wegen der Dicke und Starrheit der zahlreichen Membranen nicht hinausgelangen. Daher wird es angehoben, tritt als Kuppe oben über die Geloberfläche aus und fließt über die Geloberfläche seitlich ab und in das Sol hinein. Dies ergibt bei konzentrierten Solen stets unregelmäßige Figuren, wie Abb. 3 zeigt.

Anders verhalten sich verdünnte Sole. Hier drängt dieses Wasser die Membran allmählich nach außen. Sie nimmt im Laufe des Versuchs beträchtlich an Umfang zu. Man kann geradezu umgekehrt aus dem Durchmesser der Membran auf die Solkonzentration rückschließen.

Eine weitere Bestätigung gibt folgende Feststellung. Bringt man durch Bewegen oder Drehen des Gefäßes die wellige Front des Diffusionsstromes durcheinander, durchmischt damit den Elektrolyten, so hat er überall die gleiche Konzentration. Er diffundiert in ebener Front weiter und bildet nun wieder eine glatte Membran aus.

Bei der Betrachtung der Abbildungen 4, 5 und 6 gelangt man zu naheliegenden Vergleichen mit biologischen Wuchsformen. Ohne eine eingehende Prüfung und genaue Untersuchung wird man aber bei Analogieschlüssen nicht vorsichtig genug sein können. Denkbar wäre es, daß bei den biologischen Vorgängen des Wachstums geformte Kolloide vorgebildet und dann durch den Einfluß der Ionen ausgerichtet und späterhin festgelegt werden können.

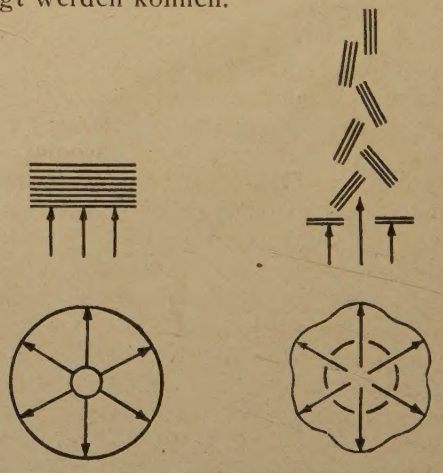


Abb. 7

Die linke Figur in der Abbildung 7 zeigt eine kleine Membran bei konzentriertem Sol. Von hier aus breitet sich der Diffusionsstrom mit glatter kreisrunder Front zentrifugal aus, weil die zahlreichen Membranen ihn völlig gleichmäßig hemmen.

In der rechten Figur finden wir die große Membran bei verdünnten Solen. Durch die Lücken dieser Membran findet der Ionenstrom durch Konvektion beschleunigt einen leichteren Weg. Seine Front sieht daher gewellt aus. Er wird nun keine zusammenhängende Membran mehr ausbilden, sondern nur noch einzelne Stücke. Diese nehmen mit zunehmender Entfernung vom Zentrum immer mehr eine radiale Lage ein.

Als erster beobachtete R. E. Liesegang[10]) Schichtungen periodischer Art in Gallerten. Er stellte diese Abscheidungsformen von Silberchromat zuerst an einem Gelatinegel fest, in welchem Kaliumbichromat gelöst war. In der Mitte der Gelatinegallerte befand sich ein Tropfen Silbernitrat. Bei der Diffusion des Silbernitrats scheidet sich $Ag_2Cr_2O_7$ in periodischen Ringen ab, die mit ihren Ebenen senkrecht zur Diffusionsrichtung liegen. Ostwald, Hatschek, Pringsheim und andere Autoren haben diese Versuchsbedingungen variiert und dabei die Art der Elektrolyte und der Gallerten abgewandelt.

Grundsätzlich gehören zu Versuchen mit Liesegang-Ringen drei Komponenten, nämlich das Gel, der Innenelektrolyt und der Außenelektrolyt. Im angegebenen Beispiel ist Gelatine das Gel, das Kaliumbichromat der Innenelektrolyt und das Silbernitrat der Außenelektrolyt. Die Gelatine dient nur als Medium für den Ablauf der Reaktion und für den ungestörten Verlauf der Diffusion. Sie kann durch andere Kapillarsysteme ersetzt werden.

Die Entstehung der periodischen Abscheidungen geschieht bei den Liesegangschen Schichtungen derart, daß der Außenelektrolyt — das Silbernitrat — mit dem Innenelektrolyten — dem Kaliumbichromat — chemisch reagiert. Dabei entsteht das Reaktionsprodukt Silberchromat zuerst in übersättigter Lösung, um sich dann unter den speziellen Bedingungen als Kolloid durch das Gel geschützt abzuscheiden. Es wird also der kolloide Zustand erreicht und zuweilen bis in das Gebiet des Grobdispersen überschritten. Gegenüber den Liesegang-Ringen haben wir bei der Bildung von ionotropen Gelen nur zwei Komponenten, den Außenelektrolyt und das Sol als Innenelektrolyt, der gleichzeitig durch den Außenelektrolyt zur Gallerte wird. Der kolloide Zustand ist hierbei schon vorhanden. Die kolloiden Teilchen müssen nur noch ausgeflockt werden.

Von den vielen Theorien über periodische Reaktionen in Gallerten[13]) behandelt jede eines oder mehrere Teilprobleme des ganzen Komplexes. Wo. Ostwald untersucht die chemischen Reaktionen der Bildung des Niederschlages[11]).

Alle periodischen Niederschläge gehören nach seiner Auffassung zu Produkten von begrenzten Reaktionen. Im Gegensatz zu den einseitigen Reaktionen sind bei den begrenzten Vorgängen die Fällungen zu einem beträchtlichen Teil unvollständig.

Nun ist hierzu zu bemerken, daß nach physikalisch-chemischer Betrachtung alle Reaktionen Gleichgewichte ergeben und damit begrenzte Reaktionen darstellen. Kinetisch gesehen muß die Geschwindigkeit der Gegenreaktion, welche das Auflösen des Niederschlages bewirkt, meßbar groß sein zur Geschwindigkeit der Hauptreaktion, der Niederschlagsbildung. Offenbar kommt es auf eine quantitative Unterscheidung an, wie wir sehen werden auf die Größe des Löslichkeitsproduktes des ausfallenden Niederschlages.

Wählt man zur Prüfung der Theorie ein einfaches Beispiel wie die Salzbildung der Graphitsäure, welche auch als periodische Reaktion verlaufen kann, so reagiert Graphitsäure + Kupfersulfat = Kupfergraphitat + Schwefelsäure. Graphitsäure ist Innenelektrolyt, Kupfersulfat ist Außenelektrolyt. Der Kationenaustausch der Graphitsäure ist früher festgestellt[8]) und später bestätigt worden[14]) [15]). Das als Gel periodisch abgeschiedene Kupfergraphitat wird durch den Reaktionselektrolyten Schwefelsäure zum Teil wieder gelöst. Die Schwefelsäure verhindert auf eine Strecke das Ausfallen des Niederschlages, bis nachdiffundierender Elektrolyt wieder ein Stück entfernt neues Graphitat bilden kann.

Andere Faktoren, wie herabgesetzte Keimbildung, Koagulation, Adsorption, Membranbildung, Art der Diffusion und unbekannte Einflüsse, komplizieren die Verhältnisse, wie wir bei der Änderung tangentialer in radiale Strukturen gesehen haben.

Meist beginnt die periodische Bildung mit Ausfallen eines dichten, strukturlosen Niederschlages. Erst später bilden sich Schichtungen. Das Löslichkeitsprodukt des Niederschlages muß über einem bestimmten Wert liegen, welcher in der Nähe von $5 \cdot 10^{-10}$ liegt.

Ostwald geht von der Reaktion aus:

$$MgCl_2 + 2\,NH_4OH = Mg(OH)_2 + 2\,NH_4Cl$$

Das Aufhören der Niederschlagsbildung in der freien Zone zwischen zwei Ringen erfolgt nach seiner Theorie dann, wenn die Konzentration des Außenelektrolyten NH_4OH klein, die Konzentration des Innenelektrolyten $MgCl_2$ ebenfalls klein, dagegen die Konzentration des Reaktionselektrolyten NH_4Cl so groß geworden ist, daß kein Niederschlag von $Mg(OH)_2$ mehr ausfällt. Das Löslichkeitsprodukt von $Mg(OH)_2$ wird nicht erreicht.

Nach der allgemeinen Fassung des MGW ist:

$$K = \frac{(Mg(OH)_2) \cdot (NH_4Cl)^2}{(MgCl_2) \cdot (NH_4OH)^2}$$

oder bei Benutzung der Bezeichnung von Ostwald:

$$K = \frac{(\text{Niederschlag})^x \cdot (\text{Reaktionselektrolyt})^y}{(\text{Innenelektrolyt})^z \cdot (\text{Außenelektrolyt})^w}$$

Für unser Beispiel würde gelten:

$$K = \frac{(\text{Cu-graphitat})^x \cdot (H_2SO_4)^y}{(\text{Graphitsäure})^z \cdot (CuSO_4)^w}$$

Das Löslichkeitsprodukt des schwer löslichen Reaktionsproduktes wird durch den Reaktionselektrolyten soweit erniedrigt, daß kein Niederschlag mehr ausfällt. Daher wird nach der Bildung eines Ringes von Cu-Graphitat die nächste Umgebung eine saure Reaktion haben, welche an dieser Stelle die Niederschlagsbildung hemmt. Durch nachdiffundierenden Elektrolyt wird die p_H allmählich wieder normal, und in einiger Entfernung kann sich neues Graphitat als Ring abscheiden.

H. Erbring[12]) hat diese Theorie von Ostwald am Beispiel des Bleichromats nachgeprüft. Die Reaktionsgleichung ist folgende:

$$2\,Pb(CH_3COO)_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O = 2\,PbCrO_4 + 2\,CH_3COOK + 2\,CH_3COOH$$

Der Reaktionselektrolyt Kaliumazetat und besonders die Essigsäure beeinflussen die Bildung des Bleichromatniederschlages erheblich. Von einer bestimmten Konzentration an heben beide die Bildung des Niederschlages völlig auf, weil das Löslichkeitsprodukt $PbCrO_4$ unterschritten wird. Damit wird die Theorie bestätigt.

Wir fanden, daß Graphitsäure und Quecksilbersulfosalizylsäure durch kapillaraktive Stoffe, auch wenn sie schwache Elektrolyte sind, nicht geflockt werden. Kapillaraktive Stoffe erniedrigen bei einem Lösungsmittel wie Wasser die Oberflächenspannung. Als oberflächenaktive Stoffe haben wir der Graphitsäure Essigsäure, Buttersäure, Isovaleriansäure und Milchsäure sowie verschiedene homologe aliphatische Alkohole zugesetzt.

Das Gesamtvolumen des Sols in der flachen Glasschale betrug 20 ccm. Hiervon waren 10 ccm Sol und 10 ccm Wasser. Das Wasser wurde wahlweise durch kapillaraktive Stoffe ersetzt. In die Mitte der Glasschale wurde ein kleiner Glaszylinder mit porösem unteren Rand gestellt. Der in ihm enthaltene Elektrolyt konnte allmählich in das Sol hineindiffundieren. Als Elektrolyt wurde 0,2 ccm n/1 Kupfersulfatlösung verwendet. Während 24 Stunden wurden dann die Schalen auf erschütterungsfreier Unterlage sich selber überlassen. Es wurde folgendes festgestellt: Der Durchmesser der gebildeten Gelscheibe nimmt mit steigendem Zusatz ab, sofern es sich um schwache Elektrolyte handelt. Von einer bestimmten Konzentration an bleibt er konstant. Die Konzentration ist für die verschiedenen zugesetzten Stoffe unterschiedlich. Mit dem Abnehmen des Durchmessers der Gelscheibe geht symbat die Abnahme der Anisotropie. Bei Erreichung der Konzentration, bei welcher der Durchmesser konstant bleibt, zeigen die Gelscheiben völlige Isotropie. Die Meßergebnisse sind in dem folgenden Diagramm Abb. 8 wiedergegeben. Auf der Abszisse finden wir die Konzentration der zugefügten Alkohole und Säuren und auf der Ordinate den Durchmesser der Gelscheibe.

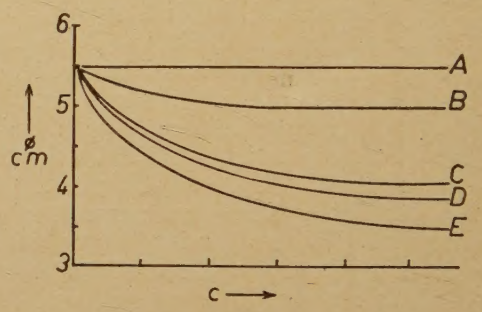


Abb. 8 A = Alkohole
B = Isovaleriansäure
C = Buttersäure
D = Essigsäure
E = Milchsäure

Wenn man die Dissoziationskonstanten von den verschiedenen verwendeten Säuren betrachtet, so sieht man, daß der Durchmesser der Gelscheibe kleiner wird, je größer diese Konstante wird. Je stärker der zugefügte Elektrolyt dissoziiert ist, um so größer ist die Beeinflussung des Gels durch seine Ionen.

Dagegen ist die Aenderung der Oberflächenspannung bei Isovaleriansäure höher als bei Milchsäure, Buttersäure und Essigsäure. Die Oberflächenspannung oder ihre Aenderung ist demnach nicht wirksam, sondern die Dissoziationskonstante der Säure.

Mit Hg-sulfosalizylsäure haben diese Versuche zu keinem befriedigenden Ergebnis geführt, obwohl der Einfluß der Dissoziationskonstante noch zu erkennen ist. Im Gegensatz zu der ausschließlich kolloiden Graphitsäure ist die Hg-sulfosalizylsäure zu einem erheblichen Teil echt gelöst. Daher kann

auch keine starke Beeinflussung erwartet werden.

Hiernach erschien es wünschenswert, zu erfahren, ob die Viskosität des Sols ein wichtiger Faktor für die gerichtete periodische Abscheidung der Solteilchen ist.

Wie erwähnt, zeigen sich konzentrische Ringe nur oberhalb einer bestimmten Solkonzentration. Der Konzentration eines Soles geht symbat seine Viskosität.

Es galt die Frage zu untersuchen, ob die Viskosität nicht durch das Sol selbst, sondern auch durch ein anderes isotropes viskoses Sol erhöht werden konnte. In Vorversuchen schied ein Teil von den in Frage kommenden Stoffen aus, weil sie das Sol ausflockten, aber eine 2,5prozentige Agarlösung ist in jedem Verhältnis mit Quecksilbersulfosalizylsäure mischbar, ohne eine Flockung zu verursachen. Konzentrierte Quecksilbersulfosalizylsäure wurde mit Wasser soweit verdünnt, daß eine isotrope strahlige Abscheidung auftrat. Durch Agarzusatz konnte das isotrope Gele bildende Sol wieder in ein Sol verwandelt werden, welches ein anisotropes Gel mit periodischen schaligen Abscheidungen bildet. Das bedeutet, daß die Viskosität des Sols einen wichtigen Faktor darstellt. Optisch anisotrope, schalige und periodische Abscheidungen bilden sich nur dann aus, wenn die Diffusion nicht durch Konvektion gestört ist.

Zusammenfassung

1. Daß Ionen aus Solen mit anisotropen Teilchen doppelbrechende Gele bilden, läßt sich bestätigen.

2. Die verschiedenen Ionen richten die anisotropen Solteilchen verschieden stark aus.

3. Der Grad der Ausrichtung der rein kolloiden Graphitsäure kann durch Hinzufügen von anderen Säuren abgeschwächt und schließlich aufgehoben werden.

4. Hierbei ist die Größe der Dissoziationskonstante der Säuren von Bedeutung und nicht ihre Kapillaraktivität. Nur oberflächenaktive Stoffe beeinflussen die ionotrope Ausrichtung nicht. Dieses Verhalten bestätigt, daß Ionen die Richtwirkung besitzen.

5. Einer der vielen Faktoren ist die Solkonzentration. Bei hoher Konzentration erhält man aus dem Sol der Graphitsäure und aus dem der Hg-sulfosalizylsäure schalige Abscheidungsformen. Unterhalb einer bestimmten Konzentration aber werden nur strahlige Formen festgestellt.

6. Das Erscheinen von regelmäßigen Formen läßt sich durch eine besondere Art der Diffusion und Konvektion und das Vorhandensein anisotroper Teilchen deuten.

7. Bei hoher Konzentration des Sols steuert allein die Diffusion die Ausrichtung, während bei niederer Konzentration die Konvektion die Abscheidungsform bestimmt.

8. Durch Hinzufügen anderer viskoser, isotroper Stoffe kann man die Viskosität des Sols steigern und durch die dann einsetzende Diffusion wieder schalige, doppelbrechende Strukturen erhalten.

9. Im Gegensatz zu den Oxyden von Vanadin und Eisen werden die Lamellen der Graphitsäure und die Stäbchen der Hg-sulfosalizylsäure bei reiner Diffusion stets tangential ausgerichtet.

10. Ionen können außer der Richtwirkung noch eine periodische Schichtung bewirken. Bei einem Vergleich mit den Liesegang-Ringen zeigt sich, daß bei der Bildung von ionotropen Gelen der kolloide Zustand bereits vorliegt, der bei den Liesegang-Ringen sich erst bei der Reaktion ausbildet.

Schrifttum

[1]) W. J. Schmidt, Die Doppelbrechung von Karyo-Meta- u. Zytoplasma (Berlin 1937).

[2]) A. Frey-Wissling, Submikroskop. Morphologie des Protoplasmas u. s. Derivate (Berlin 1938).

[3]) H. Schade, Die phys. Chemie i. d. inn. Medizin (Dresden und Leipzig 1923).

[4]) Benecke-Jost, Pflanzenphysiologie, Bd. II (Jena 1923), S. 193.

[5]) Herzog und Gonell, Zsigmondy-Festschrift, Kolloid-Z. **36**, 44 (1925).

[6]) H. Thiele, Naturwiss. **4**, 123 (1947).

[7]) H. Thiele, Z. Naturforschg. **3b**, 7 (1948).

[8]) H. Thiele, Z. anorg. Chem. **190**, 146 (1930).

[9]) Ostwald und Mertens, Kolloid-Beih. **23**, 242 (1926).

[10]) R. E. Liesegang, Chem. Reaktionen in Gallerten. (Dresden und Leipzig 1932).

[11]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **36**, 380 (1925).

[12]) H. Erbring, Kolloid-Z. **56**, 194 (1931).

[13]) A. Kuhn, Kolloidchemisches Taschenbuch (Leipzig 1935), **5**, 334.

[14]) H. Thiele, Kolloid-Z. **80**, 1 (1937).

[15]) H. Hamdi, Kolloid-Beih. **54**, 554 (1943).

Rhythmische Kristallisation beim Gefrieren von Wasser

Von H. J. Breitner (Uffeln)

Mit 11 Abbildungen

(Eingegangen am 14. Oktober 1948)

Tausende untereinander verschiedener Schneekristalle und Eisblumen wurden im Laufe der letzten fünfzig Jahre veröffentlicht (G. Nordenskjöld, Hellmann, W. A. Bentley, Dobrowolski, Pernter, Heß, R. E. Liesegang, Nakaya u. a.). Ueberwiegend merkt man die Freude am Betrachten der Mannigfaltigkeit und Schönheit in der Natur. Es wurden verschiedene Klassifizierungssysteme aufgestellt. Die Abbildungen 1—6 zeigen die beiden meistverschiedenen Kristallformen gefunden wurden — nach Tammann (Aggregatzustände, Leipzig 1922) wird die Kristallform durch den Grad der Unterkühlung beeinflußt —, sollen einige eigene Beobachtungen berichtet werden, die in anderem Zusammenhang 1942/43 angestellt worden sind: es wurde das Wachsen von Eiskristallen unter dem Mikroskop beobachtet.

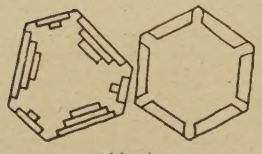


Abb. 1

Abb. 2

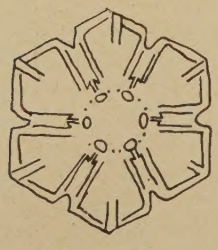


Abb. 3

Abb. 4

Abb. 5

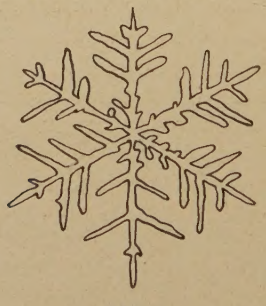


Abb. 6

Abb. 1 — 6: In der Natur beobachtete Schneekristalle (Temperatur fallend von Abb. 1 — 6)

tretenen extremen Kristallformen mit Uebergängen. Auf verschiedenen Kontinenten beobachtete man unter verschiedenen meteorologischen Bedingungen außer der Kristallform auch den Zusammenhang zwischen Form und Lufttemperatur und Kristallgröße. Von Bedeutung sind diese Beobachtungen für die Erklärung der in der Natur vorkommenden Halo-Erscheinungen. Da jedoch merkwürdigerweise in der umfangreichen Literatur keine Erklärungsversuche für diese

Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß auf dem Objekttisch des Mikroskopes eine etwa 10 cm lange Glasküvette mit quadratischem Querschnitt (Seitenlänge etwa 1 cm) lag. Von der zu untersuchenden Lösung wurde ein Tropfen auf die Küvette unter der Objektlinse gegeben. Wenn gefroren werden sollte, konnte man durch die Küvette Azeton strömen lassen, das mit Kohlensäure-Eis gekühlt war. Durch Anbringen eines Quetschhahnes wurde die Strömungsgeschwindigkeit und damit die Gefriergeschwindigkeit geregelt. Das Festhalten der charakteristischen Beobachtungen jedes Versuches erfolgte durch schematische Abzeichnung. Etwa 100 verschiedene Proben wurden auf diese Weise untersucht.

Im allgemeinen, d. h. bei reinem Wasser und bei allen Elektrolytlösungen, besteht die Reversibilität, daß der Tropfen nach dem Tauen bei erneutem Gefrieren entsprechend ähnliche Kristalle entstehen läßt. Da die Tropfen auf der Küvette am Rande die geringste Dicke besitzen, kühlt die Lösung hier am schnellsten ab und setzt die Kristallisation also auch vom Rande aus ein. Abb. 7 zeigt eine schematische Zeichnung der Kristalle, die beim Gefrieren von destilliertem Wasser entstehen. Sie ähneln Dolchspitzen. Beim weiteren Abkühlen schieben sich weitere ähnliche Kristalle vom Rande her über den ersten Kristallen nach der Mitte des Tropfens. Die Luft, die im Wasser gelöst war, wird beim Gefrieren ausgetrieben und bildet kanalartige Bläschen, die natürlich ebenfalls nach dem Mittelpunkt gerichtet sind. Abb. 8 stellt einen fast völlig gefrore-

Abb. 7
Eiskristalle aus aq. dest.

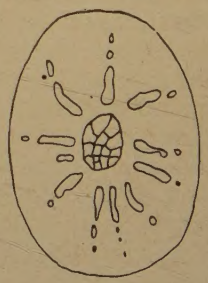


Abb. 8
Gefrorener aq. dest.-Tropfen

nen Wassertropfen dar. Wird ein gänzlich gefrorener Tropfen weiter abgekühlt, springt das Eis stark, und zwar muschelig, und wird mit Reif bedeckt, daß man nichts Genaueres mehr erkennen kann. Das Springen erfolgt dadurch, daß sich die eingeschlossene Salzlösung beim Erstarren ausdehnt (extrem reines Eis zieht sich nach Kalle, Probleme der kosmischen Physik, Leipzig 1942, bei der Abkühlung zusammen). Das muschelige Aussehen des Bruches ist durch die Größe und Verzahntheit der Eiskristallite bedingt. Eis mit „stengeligem Gefüge" (siehe spätere Veröffentl.) gibt unter diesen Umständen faserigen Bruch.

Abb. 9 zeigt einen typischen Kristall, wie er aus 0,02 n Kochsalzlösung zu entstehen pflegt. Aus dem Dolch von Abb. 7 wachsen seitliche Dolche heraus. Aus einer konzentrierteren (0,5 n) Kochsalzlösung bilden sich Kristalle, die Tannenzweigen ähneln (Abbildung 10). Diese miteinander verglichenen Kristalle entstehen bei untereinander etwa gleichen Gefriergeschwindigkeiten bzw. besser Kristallwachstumsgeschwindigkeiten.

Es wurde gefunden, daß bei besonders schnellem Gefrieren aus der verdünnteren Lösung Kristalle wachsen, die denen auf Abbildung 10 ähneln. Umgekehrt kristallisieren aus der konzentrierteren Lösung bei geringerer Abkühlung Gebilde, die denen auf Abb. 9 gleichen.

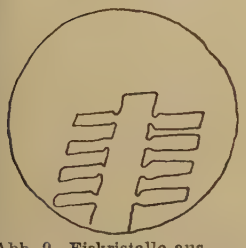


Abb. 9 Eiskristalle aus 0.02 n NaCl-Lösung

Abb. 10 Eiskristalle aus 0.5 n NaCl-Lösung

Es war jedoch sehr auffällig, daß wässrige Lösungen von Ammoniak, Schwefelsäure, Kalziumsulfat, Formamid usw. je nach der Konzentration und Wachstumsgeschwindigkeit die Eiskriställchen in den gleichen Trachten entstehen ließen wie Kochsalz.

Im folgenden soll versucht werden, die Zunahme der Verzweigung der Eiskristalle mit steigender Fremdstoffkonzentration oder Kristallisationsgeschwindigkeit zu erklären.

Der Eiskristall wächst primär in der Richtung der Hauptachse (Pfeil A in Abb. 11) und nur schwach in den Richtungen der drei

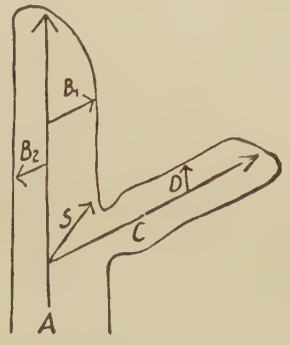


Abb. 11

Nebenachsen. Unter dem Mikroskop erscheint der Kristall zweidimensional. In Richtung B_2 wächst der Kristall äußerst wenig, stärker in Richtung B_1. Da aus der Lösung in den Richtungen A und B_1 reines Wasser auskristallisiert, entsteht in Richtung S eine geringe Salzanreicherung gegenüber der Gesamtlösung. Daher muß der Gefrierpunkt des Kristalles an dieser Kante unter den im übrigen Eiskristall herrschenden sinken. Dadurch wird das Wachsen des Kristalles in Richtung B_1 gehemmt. Währenddessen ist die spezifisch schwerere angereicherte Lösung jedoch abgesunken. Hierdurch ist an der Kante B_1 eine Unterkühlung erfolgt. Wenn diese einen bestimmten Grad erreicht hat, wird sie plötzlich aufgehoben, und ein neuer Nebenkristall entsteht in Richtung C. Er hat die gleiche Geschwindigkeit wie A, da diese neue Richtung wieder als Hauptachse aufzufassen ist. Infolge der Unterkühlung ist die Wachstumsgeschwindigkeit zu Beginn der Abzweigung in Richtung C etwas größer als später. Da die Breitenwachstumsgeschwindigkeit ($D = B_1$) konstant bleibt, ist der Nebenkristall am allerersten Beginn etwas eingekerbt. Nach Abzweigen des Armes herrscht im Hauptkristall wieder normale Temperatur, d. h. die dem Salzgehalt entsprechende Gefriertemperatur bzw. eine ganz wenig darunter liegende Temperatur, die durch die Kristallisationsgeschwindigkeit bestimmt wird. Mit fortschreitendem Wachsen des Hauptkristalles steigt in der Richtung S wieder die Konzentration der verdrängten Salze, und die Kristallkante wird wieder unterkühlt, bis schließlich die Aufhebung der Unterkühlung zu einem neuen Seitenarm führt. Schließlich können auch die Seitenarme entsprechend verzweigte Nebenäste bilden.

Durch Steigerung der Konzentration der Ausgangslösung und durch Anwachsen der Gefriergeschwindigkeit wird die Verzweigung unter den genannten Umständen begünstigt,

da in beiden Fällen die jeweils erforderliche, die Unterkühlung auslösende lokale Konzentrierung schneller erreicht wird.

Die verschiedenen Formen der Schneekristalle erklären sich jetzt analog ganz zwanglos.

Bei kompakten Eisblöcken findet man einen ähnlichen Rhythmus. Die in Fabriken hergestellten Eis-Stangen-Blöcke weisen bekanntlich parallel zu den Oberflächen Schichten von Blasen auf. Die Abstände der Schichten sind — von der Oberfläche kommend — zunächst etwa konstant, verkleinern sich aber zur Mitte des Blockes hin. Bei der langsamen (allseitigen) Abkühlung entsteht zunächst sehr reines Eis. Wo. Ostwald nannte dieses Kristallitengefüge mit seinen feinen „Haarspalten" (nach G. Quincke, Ann. Phys. 18 [1905]) „verklebte Kornstruktur". Die gelösten Fremdstoffe (Gase und Salze) reichern sich vor der vorstoßenden Kristallfront an, bis bei gewissen Uebersättigungsgraden plötzliche Einschließung erfolgt. Da diese jedoch nicht quantitativ verläuft, da ein Teil ausweichen konnte, steigt die Fremdstoffkonzentration nach der Mitte des Blokkes. Infolgedessen nimmt die Entfernung der Fremdstoffschichten nach der Mitte hin ab.

Die Schaligkeit der Graupeln könnte in ähnlicher Weise entstehen, falls ein großer Wassertropfen schnell allseitig gefriert, was bei Unterkühlungen der Wolken von durchschnittlich −10 bis −20° (gelegentlich −44°, nach R. Süring, Die Wolken, Leipzig 1941) leicht anzunehmen ist. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß die Schalen beim Durchfallen verschiedener Wolkenschichten gebildet werden.

Abschließend soll hingewiesen werden auf Arbeiten von Francé u. a., die die Beeinflussung der Kristallisation anorganischer Salze durch organische Farbstoffe untersuchten und hierbei ebenfalls gelegentliche Bildung „geordneter Zerklüftungen" beobachteten.

Zusammenfassung

Der Habitus der Eiskristalle erscheint als Funktion der Kristallisationsgeschwindigkeit und der Salz- bzw. Fremdstoffkonzentration, aber offensichtlich weitgehend unabhängig von dem chemischen Charakter der gelösten Substanz, soweit es sich um Elektrolyte und niedermolekulare Substanzen handelt.

Es wird eine Erklärungsmöglichkeit für das Entstehen der Verzweigungen der Eiskristalle gegeben.

Schichten in kompakten Eisblöcken und Graupeln werden erwähnt.

Rhythmische Entmischung

Von Artur Kutzelnigg (Homberg)

(Eingegangen am 5. November 1948)

Rückstände von der Auslaugung technischer Schwefelbariumschmelzen, die gemahlen, gewaschen und getrocknet worden waren, zeigten, in 500 ccm fassenden Pulverflaschen abgefüllt, nach einiger Zeit eigenartige netzförmige Zeichnungen oder Aederungen, in einigen Fällen aber eine regelrechte horizontale Bänderung mit mehr oder weniger gezackten Konturen.

Die stoffliche Zusammensetzung der Schwefelbariumrückstände ist schwankend. Sie enthalten als Hauptbestandteile unaufgeschlossenen Schwerspat und aus der Reduktionskohle entstandenen Koks, Bariumkarbonat, Bariumsilikat, Eisenoxyd, Aluminiumoxyd und Kieselsäure. Die dunklen Zeichnungen in den bald mehr bräunlich, bald mehr grünlich gefärbten gepulverten Rückständen sind durch Koksteilchen gebildet. Man hat es also mit einer rhythmischen Entmischung zu tun, die hier wohl wegen der großen Farb- und Dichteunterschiede besonders augenfällig ist, aber sicherlich auch in anderen Systemen auftritt und allgemeinere Bedeutung hat.

In dem beschriebenen Fall war ein äußerer Anlaß für die Entmischung nicht zu erkennen. Wahrscheinlich wurde sie durch oft wiederholte kaum wahrnehmbare Schwingungen der Tischplatte bewirkt. Jedenfalls wird die Entmischung durch Rütteln stark beschleunigt. Zur raschen Erzielung des Effektes eignet sich das für die Bestimmung des Stampfvolumens von Pigmenten in Verwendung stehende Stampfvolumeter von Becker[1]).

Ein Versuch mit einer künstlichen Mischung, Schwerspatmehl mit 10% Reduktionskohle unter 0,1 mm Korngröße, der im Stampfvolumeter ausgeführt wurde, ergab

[1]) E. A. Becker, Farbenzeitung **1933**, 1685.

bereits nach kurzem Rütteln eine deutliche Schichtung. Die Schichten hatten einen Abstand von etwa 1 mm. Sie traten besonders deutlich im unteren Teil des Zylinders auf, während sie nach oben zu mehr verwaschen erschienen. Uebrigens gab das Schwerspatmehl selbst ebenfalls eine Schichtung.

Eine Mischung von Schwerspatmehl mit 10% Zinksulfidleuchtfarbe zeigte im Tageslicht keine auffällige Sonderung, ließ aber im Dunkeln eine deutliche Bänderung des Phosphoreszenzleuchtens erkennen.

Wesentlich für das Auftreten der rhythmischen Entmischung scheint eine verhältnismäßig grobe Körnung des Pulvers zu sein, etwa der Bereich von 10—500 Mikron. (Die üblichen Pigmente haben Korngrößen von Bruchteilen eines Mikrons bis zu einigen Mikron.)

Die Beobachtungen wurden 1943 angestellt.

Physikalische Probleme der Grenzschichtreibung
Teil I: Die Zusammenhänge zwischen Reibungsbeiwert und Normallast bei der Grenzschichtreibung

Von Rembert Ramsauer (Oldenburg))*

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 20. Mai 1948)

Zusammenfassende Inhaltsübersicht

Einleitung

Teil I:

Auf Grund der Prämisse, daß die Reibungskraft der Größe der tatsächlichen Berührungsfläche f zweier Gleitkörper proportional ist, vom spezifischen Flächendruck p in dieser Berührungsfläche aber weitgehend unabhängig bleibt, werden die physikalischen Vorgänge bei der Grenzschichtreibung in Zusammenhang gebracht mit den Verformungsvorgängen der tragenden Flächenelemente der Berührungsfläche.

Der experimentell gefundene funktionelle Zusammenhang zwischen Reibungsbeiwert und Normallast (fallende Reibungscharakteristik) läßt sich deuten und theoretisch berechnen als eine bei kleinen Lasten elastische, mit wachsender Belastung zunehmend plastische Verformung der tragenden Oberflächenrauhigkeiten.

Teil II):**

Der Energieverlust bei der Reibung setzt sich zusammen aus der Arbeit zur Verformung der sich berührenden Flächenelemente der reibenden Festkörper (elastisch-plastische Verformung bis zum Materialbruch) und der Arbeit gegen die Scherfestigkeit in der Berührungsfläche.

„Schmierung" bedeutet in erster Linie die Herabsetzung der Scherfestigkeit durch Einbringen einer Flüssigkeit zwischen die reibenden Festkörper. Die Scherfestigkeit eines Schmierfilms hängt ab von der strukturellen Homogenität der Adsorptionsschicht und der Störungsfreiheit der Gleitebenen in der unter dem Einfluß der Grenzflächenkräfte geordneten Flüssigkeit im Schmierspalt.

Teil III):**

Verschleiß tritt bei der Grenzschichtreibung stets dann auf, wenn die Verformungsspannungen in den Berührungsflächen die lokale Festigkeit überschreiten und, an den Kerbstellen einsetzend, zur Rißbildung und Materialabsprengung führen. Ein anwesendes Schmiermittel übt bei dem Vorgang des Materialbruches eine Spaltwirkung aus, die um so größer ist, je ausgeprägter die Grenzflächenaffinität und die damit zusammenhängende Herabsetzung der freien Grenzflächenenergie durch die Flüssigkeit ist. Höhere Grenzflächenaffinität bewirkt größeren Verschleiß. Da andererseits reibungsvermindernde Schmiermittelzusätze stets grenzflächenaktiver sind als die reinen Schmiermittel, zeigen Reibung und Verschleiß in Bezug auf die Grenzflächenaffinität grundsätzlich eine qualitative Gegenläufigkeit.

---

*) Die vorliegende Arbeit stellt die Zusammenfassung von Untersuchungen zur Grenzschichtreibung aus dem Institut für Physikalische Chemie und dem Institut für Grenzflächenforschung an der Universität Halle/S. (Leiter: Prof. Dr. K. L. Wolf) dar, die in ihrem experimentellen Teil durch äußeren Zwang vorzeitig abgebrochen werden mußten. Das eigene Meßmaterial blieb aus diesem Grunde in mehreren Punkten unvollständig oder konnte, besonders bezüglich der optischen Beweise über Oberflächenzustände bei der Reibung nicht mehr in dem ursprünglich geplanten Rahmen beigebracht werden. Die Zeitverhältnisse führten weiter zu Beschränkungen in der Auswahl der diskutierten fremden Meßergebnisse, die nicht frei von Zufall ist. Das Kernanliegen der Arbeit, neue ordnende Gesichtspunkte in die Erforschung der Grenzschichtreibung zu bringen, konnte indes durch diese äußeren Gegebenheiten nicht gestört werden. Vielleicht gereichte es auch der Arbeit, gewiß aber dem Bearbeiter zum Vorteil, daß so von außen bestimmt wurde, was aus der unübersehbaren Fülle der vorliegenden Originalarbeiten besonders heranzuziehen war. Auf Originalarbeiten wurde bei speziellen Meßergebnissen nur dann verwiesen, wenn die Arbeiten wirklich vorlagen. Sie und die zitierten zusammenfassenden Darstellungen von Schmaltz, Holm und Popping a eröffnen aber leicht den Zugang zu weiterer Literatur.

Die Ausarbeitung der vorliegenden Abhandlung hätte nicht gewagt werden können ohne die Möglichkeit, auf das ausgedehnte Beobachtungsmaterial im breiten Forschungsbereich der Grenzflächenphysik des Instituts für Physikalische Chemie der Universität Halle zurückgreifen zu können und ohne vielfache anregende Besprechungen der Probleme mit den Mitarbeitern dieses Instituts;

allen Beteiligten, insbesondere Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf und Herrn Dozent Dr. H. Dunken bin ich für die damit gewährte Unterstützung der Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Besonders zu danken habe ich auch Herrn Prof. Dr. A. Smekal vom Institut für Theoretische Physik der Universität Halle für klärende Aussprachen und wertvolle Hinweise. Die Messungen der Mahlhärte wurden von Frl. Dr. L-L. Gauditz, die der Reibungscharakteristiken zum größten Teil von Frl. A. Hofmann durchgeführt; bei den z. T. langwierigen Rechnungen unterstützen mich in dankenswerter Weise Herr stud. ing. W. Müller und Frl. Hofmann.

**) Teil II und III der Abhandlung erscheinen als Fortsetzung in den nächsten Heften dieser Zeitschrift.

Einleitung

Die unabweislichen Erfordernisse der modernen Technik haben den Wunsch nach einer befriedigenden gesetzmäßigen Erfassung der Reibungsvorgänge immer dringender werden lassen und der Forschung der letzten Jahrzehnte so starke Impulse gegeben, daß das nun vorliegende Material von Untersuchungen und Messungen zu kaum noch zu übersehender Fülle angeschwollen ist. Versucht man aber, ein Fazit aus diesen Arbeiten zu ziehen, so muß man erkennen, daß zwar manche neue Gesichtspunkte aufgetaucht sind und auch oft besprochene Zusammenhänge in neuem Licht sich darstellen; allein von einer irgendwie befriedigenden Beherrschung der Erscheinungen kann keine Rede sein, gleichviel, ob man nun die mehr technisch-mechanische oder die molekularphysikalische Forschung in Betracht zieht. Es darf gewiß als kennzeichnend für den Stand der Forschung angesehen werden, daß es mit Recht bereits als erfreulicher Fortschritt begrüßt wurde, daß in Kreisen beteiligter deutscher Forscher vor einiger Zeit über die klare begriffliche Abgrenzung der verschiedenen Reibungstypen mit der Unterscheidung von allein zwei Grundtypen, der Inneren oder Flüssigen Reibung und der Äußeren oder Grenzschichtreibung im wesentlichen Übereinstimmung erzielt wurde[1]).

Soviel allerdings hat die Forschung der letzten Zeit auch mit Deutlichkeit ergeben, daß die Grenzschichtreibung — von der allein im Folgenden gehandelt werden soll — ein vielfältiges Zusammenwirken verschiedenartiger Einzelvorgänge ist und gerade darin liegt ja die Ursache dafür, daß es bisher noch nicht möglich gewesen ist, die im Einzelfall aufgedeckten Zusammenhänge als allgemeine Gesetze des Reibungsvorganges zur Anerkennung zu bringen. Wir haben es hier, wie so oft, wenn wir uns der Natur-Wirklichkeit zuwenden, mit einem Erscheinungskomplex zu tun, bei dem die neben- und übereinandergreifenden Einzeleinflüsse ein Netz von Bezügen ergeben, die sich gegenseitig immer wieder stören. Als klassisches Beispiel dieser Art Erscheinungen darf etwa die Witterung gelten, wo eben diese Vielschichtigkeit der Wechselbeziehungen eine exakt-gesetzliche Vorhersage weitgehend unmöglich macht[2]).

Was aber die durch die Vielschichtigkeit der Erscheinung an sich bedingte Schwierigkeit angeht, so darf diese Tatsache keineswegs zu dem Schluß führen, daß die Grenzschichtreibung sich der exakten gesetzlichen Erfassung schlechthin verschlösse. Hier nämlich erscheint uns die Erinnerung an das Grundsätzliche und unverkennbar Zweckvolle des eigentlichen Galileischen Schrittes notwendig, die Besinnung auf die Möglichkeit, aus einem Erscheinungskomplex zunächst einmal wesentliche Einzelerscheinungen abzusondern und zu versuchen, ihre ideale Gesetzlichkeit im Experiment zu erfassen. Die Möglichkeiten einer experimentellen Abstraktion sind bei der Grenzschichtreibung durchaus gegeben und in ganz anderem Maße möglich als etwa in der erwähnten Witterungskunde. Gerade neueste Untersuchungen über den Ritzvorgang, über die Schleif- und Mahlhärte oder über den Spalteffekt an Kristallen in Flüssigkeiten, deren Zusammenhang mit der Grenzschichtreibung auf den ersten Blick nicht einmal sogleich deutlich ist, zeigen, welche Wege bei der Reibungsforschung eingeschlagen werden können. Die Möglichkeiten sind damit aber gewiß noch nicht erschöpft, und es ist nur zu wünschen, daß derartigen Untersuchungsmethoden in Zukunft mehr Gewicht beigemessen wird als bisher; so verständlich es auch ist, daß der Techniker nach „der technischen Wirklichkeit" entsprechenden Versuchseinrichtungen strebt; (auf die Dauer erweist sich dieser Weg eher als hemmend denn fördernd, weil jenes Neben- und Übereinandergreifen der zahlreichen Einzeleinflüsse die Unterscheidung von Regel und Sonderfall unmöglich macht[3]).

Die Feststellung, daß eine einfache Abhängigkeit der Reibung von äußeren Größen aus doppeltem Grunde nicht erwartet werden kann, steht auch nur scheinbar im Widerspruch zum Bestehen der beiden sogenannten Coulombschen Reibungsgesetze. Die erste dieser Beziehungen, die die Unabhängigkeit der Reibung von der äußeren Berührungsfläche ausspricht, ist eine rein negiernde Aussage, die nur solange überraschen konnte, als man noch keine näheren Einsichten in die Beschaffenheit von Oberflächen und die dadurch bedingte Lastaufnahme hatte. Im Zusammenhang eines theoretischen Versuches der Grenzschichtreibung stellt diese Aussage jedoch lediglich einen Sachverhalt der Erfahrung dar, der aus der Gesamtvorstellung über die Reibung befriedigend erklärt werden muß.

Die andere Coulombsche, gelegentlich auch als Amontonsisches Gesetz bezeichnete Beziehung erfaßt den Zusammenhang zwischen der Größe der Reibungskraft und der Normallast mit Hilfe eines Proportionalitätsfaktors, der eine stoffspezifische Konstante und somit kennzeichnende Größe für die Reibungsverhältnisse einer bestimmten Werkstoffzusammenstellung sein soll. Wir haben es hier mit dem Typus eines naturwissenschaftlichen Gesetzes zu tun, bei dem zwei Größen durch einen als Konstante eingeführten Proportionalitätsfaktor verbunden sind nach einem Verfahren, das nicht nur bei der Grenzschichtreibung, sondern ebenso bei der flüssigen Reibung und in vielen anderen Gebieten der Physik Anwendung gefunden hat. Wie weit wir hier wieder den Auswirkungen einer einseitig mechanistisch orientierten Forschungseinstellung begegnen, wie es überhaupt zu solchen Verfahren der Bildung naturgesetzlicher Beziehungen gekommen ist und was den Wert solcher Gesetze ausmacht, muß als Gegenstand einer geschichtlich-naturphilosophischen Untersuchung zurückgestellt bleiben. Die anscheinend großen Erfolge aber, die auf diese Weise erzielt worden sind, können

nicht ohne Vorbehalt anerkannt werden. In Wahrheit nämlich täuschen die so gewonnenen Aussagen eine Gesetzlichkeit vor, die in strenger Form nicht haltbar ist, da die eingeführten Proportionalitätsfaktoren wie der Reibungsbeiwert, die Zähigkeit oder etwa die Dielektrizitätskonstante sich bei näherer Erforschung nicht als Konstanten, sondern als in erheblichem Umfange von äußeren Einflüssen abhängig erweisen. Diese Tatsache, daß die so aufgestellten Beziehungen keine Gesetze im strengen Sinne sind, hat neue umfangreiche Probleme entstehen lassen, die einen erheblichen Teil gegenwärtiger stiller Forschungsarbeit ausmachen und der modernen Physik große Mühe aufladen; denn was als Gesetz eingeführt wurde, ist heute lediglich die Definitionsgleichung für einen entsprechenden Koeffizienten, dessen nähere Diskussion die Aufgabe der Forschung nun darstellt. Dies ist die Folge einer historischen Entwicklung, die nicht rückgängig gemacht werden kann oder soll; man mag diese geistige Wegrichtung der Physik nun bedauern oder nicht, auf jeden Fall muß man sie kennen, wenn man zu begreifen wünscht, wo die Problematik der gegenwärtigen Naturwissenschaft ihre Wurzeln hat.

I. Die fallende Reibungscharakteristik

Das sogenannte Coulombsche Gesetz ist also lediglich die Definitionsgleichung für den Reibungsbeiwert μ, eine Größe, die die jeweilige Reibung kennzeichnet durch das Verhältnis von Reibungskraft R zur Normallast P

$$\mu = \frac{R}{P} \qquad (1)$$

Der Reibungsbeiwert liegt im allgemeinen zwischen 0 und 1 und überschreitet den Wert 1 nur in seltenen Fällen bei besonders starker Wirkung einer molekularen Adhäsion. Sein Wert hängt ab von der Werkstoffpaarung und ist bei gleichen Werkstoffen nicht nur vom Schmierzustand und vom Schmiermittel, sondern auch vom Oberflächenzustand, von der Geschwindigkeit der relativen Bewegung, von der Temperatur, und, worauf zurückzukommen sein wird, von der Normallast P selbst abhängig.

Löst man die Definitionsgleichung (1) für den Reibungsbeiwert nach der Reibungskraft auf

$$R = \mu P \qquad (1a)$$

so besagt diese Gleichung (1a), daß, wenn man die erfahrungsgemäßen Werte von μ einsetzt, die Reibungskraft im allgemeinen einen Bruchteil der zugehörigen Normalkraft ausmacht. Es ist aber ein Zirkelschluß, wenn man, wie es heute noch vielfach in Beibehaltung eines nur durch die geschichtliche Entwicklung autorisierten Irrtums geschieht, die umgeformte Gleichung (1a) nun als Definitionsgleichung für die Reibungskraft ansieht. Die Reibungskraft R, so wie sie in den Gleichungen (1) oder (1a) auftritt, bleibt eine in jedem Fall nur experimentell bestimmbare Größe, aus der sich der Reibungsbeiwert erst auf ausschließlich rechnerischem Wege ergibt.

Der Reibungswert bleibt trotzdem eine Vergleichszahl, deren praktischer Nutzen außer Frage steht. Die theoretisch-wissenschaftliche Bedeutung dieses Wertes als Kennzahl, die etwa aus irgend welchen Materialkonstanten der beteiligten Stoffe abzuleiten wäre, wird erheblich dadurch eingeschränkt, daß schwer zu übersehen ist, in welcher Weise gleichzeitig äußere Faktoren den Reibungsbeiwert beeinflussen. Von allen solchen Bezüglichkeiten ist die auffallendste, aber die im Grunde bisher am wenigsten beachtete, die Abhängigkeit des Reibungsbeiwertes μ von der in der Bestimmungsgleichung (1) selbst auftretenden Normallast P. Indem man aber gerade diesen Zusammenhang zwischen P und μ, zumal als Vorbedingung zur Erörterung der Veränderlichkeit der Reibung mit anderen äußeren Größen wie Geschwindigkeit und Temperatur zu klären sucht, bietet sich, wie im Folgenden zu zeigen sein wird, der im Grunde naheliegendste Ansatz für die Behandlung einiger physikalischen Grundprobleme bei der Grenzschichtschreibung.

Würde das sogen. zweite Coulombsche Gesetz bei sonst unveränderten Bedingungen für einen bestimmten Reibungsfall streng gültig sein, so müßte für jede Last $R \sim P$ und also $\mu = \text{const.}$ sein. Tatsächlich aber ist der Reibungsbeiwert eine Funktion von P

$$\mu = f(P) \qquad (2)$$

und zwar nimmt μ in den meisten Fällen der Grenzschichtreibung mit wachsendem P ab, um sich erst bei großen Lasten einem konstanten Wert zu nähern. Verschiedene solcher Kurven, bei denen, wie ausdrücklich betont sein mag, aus der Art des Schmierzustandes volle Grenzschichtreibung auch schon bei kleinen Lasten sichergestellt ist, bringen die Abbildungen 1—3 und 5 und 6. Wir sprechen in diesem Fall von einer fallenden Belastungscharakteristik. Es gibt indes auch Fälle im Bereich der Grenzschichtreibung, die andere Charakteristiken zeigen; einige dieser Typen, zum Beispiel eine steigende Charakteristik, werden später noch zu behandeln sein (Abbildung 8). Die Abhängigkeit des Reibungsbeiwertes von der Normallast ist zwar oft beobachtet und gemessen, gelegent-

lich auch in einer rein empirischen Formel zum Ausdruck gebracht[4]), aber selten grundsätzlich diskutiert worden. Lediglich in der hydrodynamischen Theorie der flüssigen Reibung wird ein Zusammenhang zwischen μ und P hinreichend beachtet, allein die Bestrebungen, mit analogen theoretischen Ansätzen nun auch die Probleme der Grenzschichtreibung von der hydrodynamischen Seite her aufzurollen, haben sich, wie die Anwendung hydrodynamischer Vorstellungen auf die äußere Reibung ganz allgemein, als nicht sehr fruchtbar erwiesen. Schon mit der Darstellung der Abhängigkeit des Reibungsbeiwertes nicht gegen P, sondern, wie im Stribeck-Diagramm, gegen das im Faktor $\mu = k\sqrt{\frac{\omega \cdot \eta}{p}}$ (ω = Winkelgeschwindigkeit, η = Zähigkeit, p = Lagerbelastung, k = Konstante)[5]) enthaltene $\frac{1}{p}$ wird das Kurvenbild im Bereich der Grenzschichtreibung zur Unübersichtlichkeit verzerrt und wesentliche Merkmale des funktionellen Zusammenhanges zwischen μ und P verwischt.

Für die Grenzschichtreibung ist es nun nahegelegt, den Zusammenhang zwischen Normallast und Reibungsbeiwert aus der Art der Lastaufnahme durch die Oberflächenrauhigkeit zu erklären. In der Tat wird ja die Normallast P nicht von der gesamten Berührungsfläche F, sondern von einigen wenigen Rauhigkeitshügeln — im theoretischen Idealfall von mindestens drei Teilflächen — mit der tatsächlichen Gesamtberührungsfläche f aufgenommen, wobei sich in den Berührungsstellen ein mittlerer spezifischer Flächendruck $\bar{p}$ gemäß

$$P = \bar{p} f \qquad (3)$$

einstellt. Daß die Reibung von der geometrischen Berührungsfläche F unabhängig ist (1. Coulombsches „Gesetz") wird durch genügend Erfahrung gesichert; aber gerade wenn man diese Tatsache so deutet, daß die tatsächliche Berührungsfläche f unabhängig von F nur von der Normallast P abhängt, drängt sich die Erwägung auf, daß die Größe der Reibungskraft bei sonst gleichen Bedingungen ausschließlich von der Größe der tatsächlichen Berührungsfläche abhänge bzw. ihr proportional sei. Diese Aussage, daß

$$R \sim f; \qquad R = Af \qquad (4)$$

sei, zusammen mit der zur eindeutigen Festlegung der Aussage notwendigen Ergänzung, daß R unabhängig vom spezifischen Flächendruck $\bar{p}$ sei, wird nun im Folgenden als Prämisse den weiteren Erörterungen zugrunde gelegt.

Wenn diese Aussage der Gl. (4) auch im axiomatischen Sinne eingeführt wird, mithin ihre eigentliche Bestätigung erst durch die daraus abgeleiteten sinnvollen und widerspruchslosen Deutungen verschiedener Reibungserscheinungen findet, so bieten sich doch von vorne herein einige Tatsachen, die diesen Ansatz rechtfertigen. Zunächst findet so das erste Coulombsche „Gesetz" seine zwanglose Erklärung. Eine weitere Bestätigung der Annahme, daß $R \sim f$ ist, möchten wir aus Beobachtungen beim Einschleifvorgang in Reibungsprüfmaschinen entnehmen. Die aus der Werkstatt kommenden, abgezogenen, und mit feinstem Schmirgel polierten, danach sorgfältig gereinigten Metalloberflächen zeigen zunächst einen sehr niedrigen Reibungsbeiwert, der im Verlauf der Einschleifzeit, die je nach den Versuchsbedingungen oft Stunden dauern kann, bei gleichbleibender Normallast stetig bis zu dem für die Materialzusammenstellung typischen Endwert ansteigt[6]). Der Vergleich der optischen Bilder der Oberflächen läßt erkennen, daß die werkstattbearbeitete Oberfläche scharf profiliert ist und im Verlauf des Einschleifens die Oberflächengrate dann zu gewölbten Kuppeln abgerundet werden. Die tragenden Berührungsstellen sind zunächst eine Anzahl kleiner Grate, die eine kleine Gesamtberührungsfläche f und ein niedriges μ ergeben, während nach dem Einschleifen die Kuppen breitere Unterlagen mit einem größeren f bieten.

Für die unerläßliche ergänzende Aussage, daß R unabhängig von $\bar{p}$ sein soll, besteht kein anderer als aus rein theoretischen Vorstellungen gewonnener Beleg. Zunächst braucht diese Aussage auch nicht mehr zu bedeuten, als daß $\bar{p}$ bei einem bestimmten Material stets einen bestimmten mittleren Wert annimmt; man könnte dabei an die für praktische Zwecke von Holm eingeführte Relation $\frac{H}{2} < \bar{p} < H$ (H = Härte) denken[7]). Diese Vorstellung könnte allerdings nur so lange gültig sein, als f mit wachsendem P anwachsen kann. Wenn nun auch offen bleiben muß, ob für ganz extreme Verhältnisse die Reibungskraft nicht doch vom spezifischen Flächendruck abhängen kann, so möchten wir mit der Aussage, daß R unabhängig von $\bar{p}$ sein soll, doch eine über die Annahme eines meist invarianten $\bar{p}$ hinausgehenden Anschauung verbinden. Es soll nämlich die Reibungskraft ganz allgemein von dem in der Berührungsfläche herrschenden spezifischen Flächendruck unabhängig sein. Mit dieser Aussage wird einer in der Literatur verbreiteten Meinung entgegengetreten, die sich wohl vor allem wegen ihrer modellmäßigen Einprägsamkeit durch den Vergleich mit zwei übereinanderfahrenden Bürsten großer Beliebtheit erfreut. Das Bürstenbeispiel bleibt auch bei gröbster Näherung eine höchst fragwürdige Analogie zu dem Verhalten dünner Schmierfilme aus langgestreckten Molekülen. Vollends abwegig und mit unseren Anschauungen vom Kraftfeld der Moleküle ganz unverträglich ist die Annahme, daß die „Epilamenbürsten" ineinander einsinken könnten, und zwar um so tiefer, je größer der spezifische Flächendruck ist, und daß so aus der Tiefe des Eindringens ein Anwachsen des Reibungswiderstandes erklärt werden könne[8]).

Der vergrößerte spezifische Flächendruck kann zwar eine größere elastische Annäherung der Molekülschichten mit sich bringen; da sich aber z. B. die Scherfestigkeit plastischer Kristalle als weitgehend unabhängig vom Druck in der Normale der Gleitebene erweist,[9]) ist auch bei Flüssigkeiten kaum anzunehmen, daß der tangentiale Gleitwiderstand in dieser Weise erheblich beeinflußt wird.

Die Größe des Reibungswiderstandes soll also, gemäß unserer Prämisse, allein von der tatsächlichen Berührungsfläche f abhängen. Diese Berührungsfläche aber ist mit P variabel,

$$f = f(P) \tag{5}$$

und nur im speziellen Fall wird man erwarten können, daß

$$f \sim P; \quad f = BP \tag{5a}$$

ist. In diesem Fall nun wird

$$R = Af \quad \text{und} \quad R = A \cdot B \cdot P \tag{5b}$$

wobei $AB = \mu = \text{const.}$ ist und also die zweite Coulombsche Beziehung erhalten wird.

Alle Abweichungen von $\mu = \text{const.}$ aber können ihren Grund jetzt nur darin haben, daß die Beziehung (5a) $f = BP$ nicht anwendbar ist. Es bestehen dabei zwei grundsätzliche Möglichkeiten, die jede für sich oder aber gemeinsam Platz greifen können:

1. Die Beziehung (5a) $f = BP$ gilt nicht; f ist vielmehr eine beliebige, noch näher zu bestimmende Funktion von P (Gl. 5).
2. In der Beziehung (5a) $f = BP$ ist P, wenn dafür der Wert der äußeren Normallast eingesetzt wird, falsch berechnet, und zwar
   a) entweder zu niedrig, weil die Anziehungskräfte von auf eine Entfernung des molekularen Wirkungsquerschnittes nahegekommenen Oberflächenteile unbeachtet bleibt, oder
   b) aber zu hoch, weil ein Teil der Normallast nicht von der tatsächlichen Berührungsfläche, sondern hydrodynamisch durch Strömungswirkungen des Schmiermittels getragen wird. Diese Möglichkeit besteht vor allem bei Grenzschichtreibung mit zähem Schmiermittel.

Mit dem ersten Problem des funktionellen Zusammenhanges zwischen f und P ist die Frage nach der Druckverformung der Oberflächenrauhigkeiten reibender Körper gestellt. Die Beziehung $f = f(P)$ wird bei einer plastischen Verformung anders sein als bei elastischen Deformationen. Aus der Tatsache, daß sich bei großen Lasten ein konstanter Reibungsbeiwert einstellt, wird — gemäß Gl. (5a) und (5b) — die Annahme nahegelegt, daß die tatsächliche Berührungsfläche bei plastischer Verformung proportional P wächst: $f \sim P$. Für die elastische Verformung erscheint es eher berechtigt, gemäß den Hertzschen Gleichungen für die elastische Deformation[10]) mit einer mit $P^{2/3}$ wachsenden Flächenvergrößerung zu rechnen: $f \sim P^{2/3}$. Es ist nun einleuchtend, daß die Verformung bei kleinen Lasten vorwiegend elastisch sein wird, um mit wachsenden Drucken zunehmend plastisch bis zum Abfließen oder Abscheren der Rauhigkeiten zu werden. Bowden und Mitarbeiter[11]) haben bereits nachdrücklich auf die Bedeutung der lokalen Verformung für die Reibung hingewiesen. Sie vertreten aber offenbar die Meinung, daß die Verformung infolge momentaner Temperaturanstiege in der Berührungsfläche grundsätzlich ein plastisches Fließen darstellt, bzw., daß je nach den Materialeigenschaften alternativ eine elastische oder eine plastische Verformung eintritt. Auf Grund der eigenen Ueberlegungen möchten wir dagegen annehmen, daß jedenfalls bei Metallen — auf die die Betrachtung hier zunächst beschränkt bleiben soll — grundsätzlich ein Nach- und Nebeneinander beider Verformungsarten vorliegt. Es bleibt also infolge der Inanspruchnahme immer neuer tragender Oberflächenelemente stets ein, wenn auch geringer elastisch getragener Lastanteil vorhanden, da ja auch der plastischen Verformung eines Flächenelements eine elastische Verformung bis zur jeweiligen Elastizitätsgrenze voraufgegangen sein muß. Man wird demnach allgemein setzen können, daß die Gesamtlast P in einen elastisch und in einen plastisch getragenen Lastanteil zerlegbar ist,

$$P = P_{el} + P_{pl}$$

wobei $P_{el} = \alpha P$ sein möge, so daß $P_{pl} = (1 - \alpha) P$ ist. (6)

In dieser Gl. (6) ist α eine noch zu bestimmende Funktion von P, die angibt, wieviel Prozent der Last rein elastisch getragen wird.

Entsprechend der Zerlegung von P läßt sich die gesamte Reibungskraft R als zusammengesetzt denken aus einem durch P_{el} und einen durch P_{pl} hervorgerufenen Reibungsanteil

$$R = R'_{el} + R''_{pl}.$$

Nimmt man nun für die plastische Verformung die lineare Abhängigkeit der tragenden Berührungsfläche f von P, für die ela-

stische Verformung aber die Beziehung $f \sim P^{2/3}$, so wird

$$R''_{pl} \sim P_{pl} \quad \text{und} \quad R'_{el} \sim P^{2/3}{}_{el}$$

oder

$$R''_{pl} = \mu_c P_{pl} \quad \text{und} \quad R'_{el} = \mu'_c P^{2/3}{}_{el}$$

wobei μ_c der konstante Reibungsbeiwert sein soll, der experimentell bei großen Lasten und fast ausschließlich plastischer Verformung erreicht wird. μ'_c ist nicht nur größenordnungsmäßig, sondern auch dimensionsmäßig von μ_c verschieden. Man kann setzen $\mu'_c = k\mu_c$ wobei k die Dimension $[kg^{1/3}]$ hat.

Unter Berücksichtigung von Gl. (6) ergibt sich dann

$$R''_{pl} = \mu_c (1-\alpha) P \text{ und } \quad R'_{el} = \mu_c k \cdot \alpha^{2/3} P^{2/3}$$

so daß

$$R \equiv \mu P = \mu_c (1-\alpha) P + \mu_c k \cdot \alpha^{2/3} P^{2/3}$$

und schließlich

$$\mu = \mu_c (1-\alpha) + \mu_c k \cdot \frac{\alpha^{2/3}}{P^{1/3}} \qquad (7)$$

wird.

Wir haben damit unter bestimmten Annahmen für die Art der teils elastischen, teils plastischen Verformung der Oberflächenrauhigkeiten eine Funktion zwischen μ und P, in der μ_c experimentell aus den Werten für große Lasten extrapoliert werden kann und in der nur noch $\alpha = f(P)$ und k zu bestimmen bleiben.

Die Bestimmung von α ist rein numerisch möglich aus der gemessenen Reibungscharakteristik nach einem Verfahren, zu dem später noch eine kritische Bemerkung notwendig ist. Soll die Abweichung des Reibungsbeiwertes μ für eine beliebige Last P von der Graden μ_c aus einer teils elastischen, teils plastischen Verformung erklärt werden, dann ist vom gesamten μ der Anteil μ_c auf die plastische, der Anteil $(\mu - \mu_c)$ auf die elastische Verformung zurückzuführen. Nach dem Ansatz nun ist μ_c dem Anteil der Last $(1-\alpha)$ P zugeordnet, und μ der Gesamtlast P. Daraus ergibt sich die Beziehung

$$\frac{\mu_c}{\mu} = \frac{(1-\alpha) P}{P}$$

oder

$$\alpha = 1 - \frac{\mu_c}{\mu} \qquad (8)$$

die es gestattet, die Funktion $\alpha = f(P)$ aus der gemessenen Reibungscharakteristik numerisch zu berechnen.

Der Faktor k in Gl. (7) ist eine weitere zunächst unbestimmte Größe, deren Wert aber mit hinreichender Genauigkeit abgeschätzt werden kann, wenn man voraussetzt, daß im Augenblick des Übergangs der elastischen Verformung in die plastische, d. h. also an der Elastizitätsgrenze der tragenden Mikrofläche, aus Kontiniutätsgründen $R'_{el} = R''_{pl}$ sein muß.

Für $P = P_E$ ist also

$$\mu_c k P^{2/3}{}_E = \mu_c \cdot P_E$$

und, da $P_E = E \cdot f$ ist (E = Elastizitätsmodul), wird

$$k = (f \cdot E)^{1/3} \qquad (8a)$$

Diese Gl. (8a) würde streng gelten, wenn man annehmen könnte, daß der Übergang von der elastischen zur plastischen Verformung in allen Flächenteilen zugleich stattfinden würde. Da dies nicht der Fall ist, kann die Gl. (8a) lediglich zu einer größenordnungsmäßigen Bestimmung von k dienen. Zur genaueren Bestimmung der Größe muß im Einzelfall k variiert werden bis zur besten Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment. Dagegen wird die Abschätzung von k möglich aus der in Gl. (8a) enthaltenen Aussage, daß sein Wert einerseits von den Materialeigenschaften der Grenzflächen, andererseits von der mittleren tatsächlichen Berührungsfläche im durchmessenen Lastenbereich abhängen muß. Der Elastizitätsmodul erscheint dabei noch am ehesten geeignet als Kenngröße für das Verformungsverhalten des Materials, wenngleich sein Wert wahrscheinlich zu hoch ist. Technische Größen wie Härte, Druckfestigkeit, Fließgrenze usw., dürften dagegen zu niedrig sein; auch bleibt für technische Werte, — im stärkeren Maß als beim Elastizitätsmodul — fraglich, wie weit diese aus Makroversuchen bestimmten Größen das elastisch-plastische Verhalten von Mikroflächen noch kennzeichnen. Für f läßt sich ein größenordnungsmäßiger Mittelwert aus Messungen von Holm[12]) abschätzen; f kann je nach den apparativen Dimensionen und dem durchmessenen Lastenbereich zu 10^{-6} bis 10^{-3} cm^2 angesetzt werden. Mit diesen Werten für f und einem Elastizitätsmodul von $1 \cdot 10^{-6}$ kg/cm^2 ergeben sich für k Werte von etwa 1 bis 10, und in Fällen sehr kleiner Dimensionen oder Lasten auch Werte noch unter 1.

Zur Prüfung des so entwickelten Verfahrens der Ableitung der fallenden Reibungscharakteristik nach Gl. (7) wurden nun eine Anzahl eigener mit der Reibungswaage[13]) durchgeführter Messungen berechnet. Abbildungen 1 und 2 bringen einige solche Charakteristiken bei gleichem Metall Messing-Messing, aber verschiedenen Schmiermitteln. Die nach Gl. (8) berechnete α-Funktion zeigt Abb. 4, I. Es läßt sich durch die für jede einzelne Charakteristik berechneten α-Werte, wie theoretisch bei gleichem Metall zu erwarten, eine mittlere Kurve durch wenig streuende Punkte legen. Mit diesen so erhaltenen mittleren α-Werten wurden die vier Charakteristiken unter Einsetzung der extrapolierten μ_c-Werte (Benzol: 0,124; Zyklohexan: 0,121; Tetrachlorkohlenstoff: 0,155; ungeschmiert: 0,30) zunächst mit k = 1 berechnet. Wie die Abbildungen 1 und 2

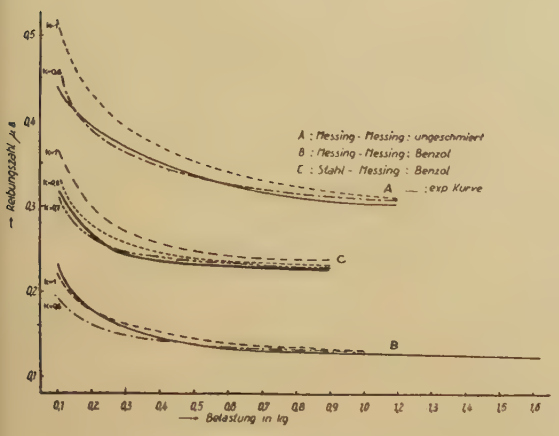

A : Messing - Messing : ungeschmiert
B : Messing - Messing : Benzol
C : Stahl - Messing : Benzol
A — : exp Kurve
C
B
Reibungszahl μ
Belastung in kg

Abb. 1 Reibungscharakteristiken von Messing, Messing und Stahl/Messing

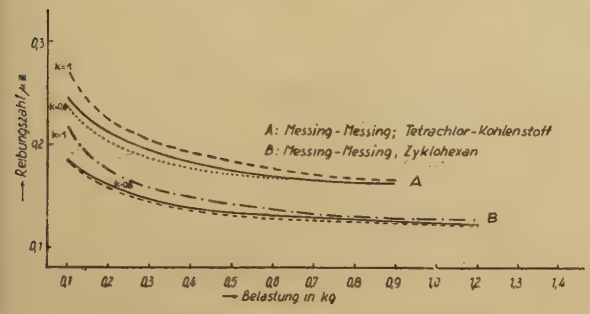


Abb. 2 Reibungscharakteristiken von Messing/Messing

erkennen lassen, zeigen diese theoretischen Kurven zwar wohl jeweils den Typus einer fallenden Charakteristik, jedoch liegen die berechneten μ-Werte z. T. erheblich über den gemessenen Punkten. Die Uebereinstimmung läßt sich verbessern, wenn man statt $k = 1$ einen kleineren Wert für k einsetzt. Die für alle vier Kurven beste Uebereinstimmung ergibt sich für $k = 0{,}8$. Bei der „ungeschmierten Reibungskurve" befriedigt die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Experiment am wenigsten (Ueberschneidung der Kurven!), jedoch ist hier zu bemerken, daß die experimentelle Fehlergrenze wegen der Schwierigkeit störungsfreier Messung in diesem Falle am größten ist. Da die Benzolkurve (neben Zyklohexan) experimentell am besten belegt ist, muß dem bei kleinen Lasten auffallenden Absinken der theoretischen Kurve unter die gemessene größere Bedeutung beigemessen werden, und es ist möglich, daß der Wert $k = 0{,}8$ bereits zu klein ist, zumal auch die Tetrachlorkohlenstoffkurve die gleiche Erscheinung zeigt.

Nimmt man den Wert $k = 0{,}8$ und setzt den Elastizitätsmodul für Messing näherungsweise $= 0{,}8 \cdot 10^{-6}$ kg/cm², so ergibt sich für die tatsächliche Berührungsfläche f der Wert $f \approx 0{,}64 \cdot 10^{-6}$ cm², während für die gleiche Apparatur sich die Berührungsfläche nach Hertz, also sicher erheblich zu groß, zu etwa $1{,}6 \cdot 10^{-3}$ cm² berechnet. Der nach Gl. (8) bestimmte Wert von f soll jedoch, wie noch einmal hervorgehoben sei, lediglich einen Begriff der Größenordnung der tatsächlichen Berührungsfläche und keine exakte Bestimmung geben.

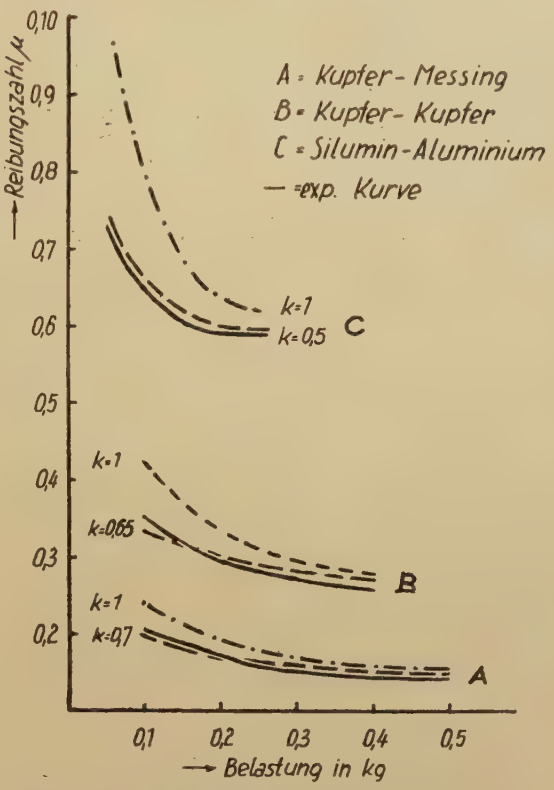


Abb. 3 Reibungscharakteristiken verschiedener Metalle an Benzol

In Ergänzung zu dieser Prüfung an gleichem Metall bei verschiedenen Schmiermitteln wurde dann eine Berechnung von Charakteristiken verschiedener Metalle bei dem gleichen Schmiermittel Benzol durchgeführt. Die Kurve Benzol an Messing-Messing zeigte bereits Abbildung 1, B. Weitere Messungen liegen vor für Stahl-Messing (Abb. 1, C), Kupfer-Messing (Abbildung 3, A), Kupfer-Kupfer (Abbildung 3, B) und Silumin-Aluminium (Abbildung 3, C)[14]). Die α-Funktionen der einzelnen Metallkombinationen (Abbildung 4) fallen jetzt sehr verschieden aus; sie liegen aber in einer Reihenfolge, die aus allgemeinen Erwägungen über die elastisch-plastischen Eigenschaften dieser Metalle verständlich erscheinen dürfte. Bei der Kombination Stahl-Messing allerdings tritt die Elastizität des Stahls nicht hervor; die Kurve zeigt vielmehr eine starke Aehnlichkeit mit

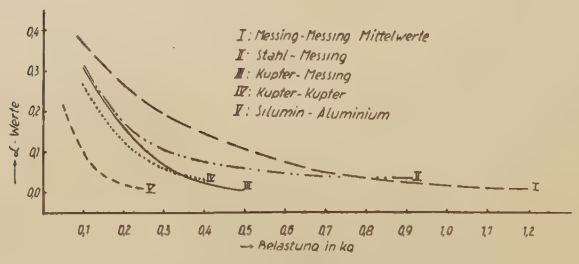


Abb. 4 α-Funktion für verschiedene Metallzusammenstellungen

der von Messing-Messing. Mithin scheinen in diesem Fall die Verformungseigenschaften des weicheren Metalles bestimmend zu sein. In der Zusammenstellung Kupfer-Messing verläuft die α-Funktion bei kleinen Lasten dagegen ähnlich der von Messing, um sich erst bei größeren Lasten dem Verlauf der Kupfer-Kupfer-Kurve anzugleichen.

Die mit den jeweiligen α-Werten und einem Wert von $k = 1$ berechneten Reibungscharakteristiken liegen wieder oberhalb der experimentellen Kurven, ergeben aber doch trotz z. T. erheblicher Abweichungen den Typus wieder. Erheblich besser wird die Uebereinstimmung, wenn man für k Werte kleiner 1 einsetzt. Es fällt dabei auf, daß die beste Uebereinstimmung bei kleineren k-Werten erzielt wird als bei den vorher besprochenen Kurven (Messing-Messing $k = 0{,}8$; Stahl-Messing $k = 0{,}7$; Kupfer-Messing $k = 0{,}7$; Kupfer-Kupfer $k = 0{,}65$; Silumin-Aluminium $k = 0{,}5$).

Es liegt hier scheinbar ein Widerspruch vor, wenn entgegen den theoretischen Erwartungen k bei weichen Metallen besonders klein ausfällt. Dieses Ergebnis wird aber verständlich, wenn beachtet wird, daß — da der Übergang von der elastischen zur plastischen Verformung nicht in allen Flächenteilen zugleich erfolgt, — k streng genommen keine Konstante, sondern, da f von P abhängt, ebenfalls eine Funktion von P ist. Die experimentell bestimmte Größe von k ist also ein Mittelwert über einen bestimmten Lastenbereich und um so niedriger, je kleiner die höchsten angewandten Lasten sind. Größenordnungsmäßig ergeben sich nach Gl. (8a) in den vorliegenden Fällen tatsächliche Berührungsflächen zwischen 0,2 und $0{,}6 \cdot 10^{-6}$ cm². Bei der Beurteilung der Kurven Abb. 1 u. 3 darf schließlich nicht übersehen werden, daß die Meßfehler infolge erzwungenen vorzeitigen Abbruches der Versuchsreihe verhältnismäßig groß sind und daß weiterhin die Bestimmung von μ_e, da bei weichen Metallen nur extrapoliert werden kann, nicht ganz frei von Willkür ist. Durch Änderung von μ_e läßt sich vor allem für die höheren P-Werte eine bessere Übereinstimmung erzielen.

Die eigenen Messungen sind durchgeführt an einem verhältnismäßig klein dimensionierten Apparat bei geringen äußeren Lasten. Aus diesem Grunde wurden zur weiteren Prüfung des Verfahrens aus der Literatur Messungen von Sachs[4]), die mit größeren Lasten durchgeführt sind, ausgewählt und durchgerechnet. Aus dem reichen von Sachs gebrachten Material wurden vier besonders gut belegte und zugleich möglichst verschiedene Meßreihen ausgewählt, und zwar trokkene Reibung an Gußeisen-Flußeisen (Abbildung 5, A), Messing-Flußeisen (Abb. 6, A), Weißmetall-Gußeisen (Abb. 5, B) und Leder-Gußeisen (Abb. 6, B). Die errechneten α-Funktionen zeigt Abb. 7. Es fällt dabei auf, daß die Kurve für Leder-Gußeisen (IV in Abb. 7) bei kleinen Lasten einen deutlich vom Typus der übrigen abweichenden Verlauf zeigt. Werden mit diesen α-Werten und mit $k = 1$

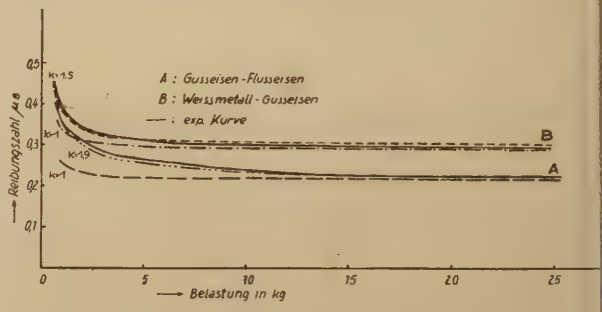


Abb. 5 Reibungscharakteristiken nach Messungen von Sachs

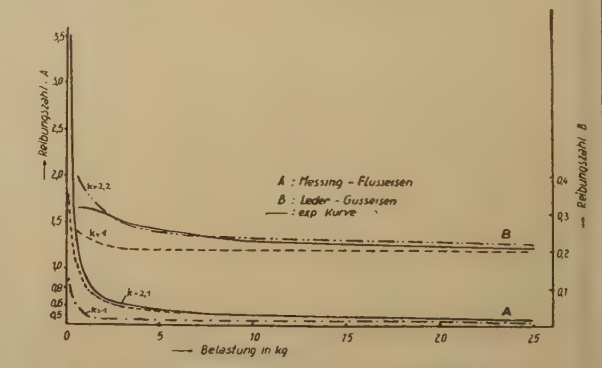


Abb. 6 Reibungscharakteristiken nach Messungen von Sachs

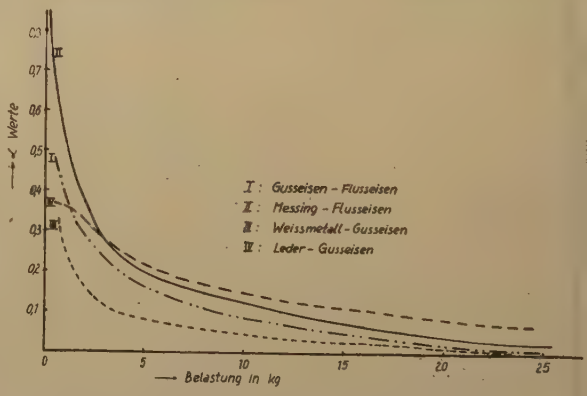


Abb. 7 α-Funktion für die Messungen von Sachs

nun die Reibungsbeiwerte gemäß Gl. (7) berechnet, so ergeben sich zwar fallende Charakteristiken, aber die errechneten Werte bleiben in jedem Fall so sehr unter den gemessenen Werten von μ, daß von einer Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment schwerlich gesprochen werden kann. Durch Variation von k läßt sich aber auch in diesem Fall eine gute Uebereinstimmung erzielen.

Es ergeben sich dementsprechend für k folgende Werte: Gußeisen-Flußeisen: 1,9; Messing-Flußeisen: 2,1; Weißmetall-Gußeisen: 1,5; Leder-Gußeisen: 2,2. Die beste Uebereinstimmung zeigen Gußeisen-Flußeisen und Weißmetall-Gußeisen. Bei Leder-Gußeisen (Abb. 6, B) hingegen zeigt die errechnete Kurve im niederen Lastenbereich keineswegs auch nur den Typus der gemessenen Kurve. Man wird eine solche Abweichung aber eher als Bestätigung, denn als Kritik des Verfahrens ansehen können, weil kaum zu erwarten ist, daß sich Leder in seinem elastisch-plastischen Verhalten gemäß dem ausgesprochenen für Metall gemeinten Ansatz verhält. — Wird aus den gewonnenen k-Werten die tatsächliche Berührungsfläche f abgeschätzt unter Verwendung des bedingt gültigen Elastizitätsmoduls, so ergibt sich eine Größenordnung von 10^{-5} bis 10^{-6} cm², also eine Fläche, die etwa eine Zehnerpotenz größer ist als bei den eigenen Versuchen mit der Reibungswaage.

Die durchgeführten Rechnungen zeigen, daß sich die fallende Reibungscharakteristik nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ befriedigend erklären läßt aus dem mit zunehmender Last schwindenden Anteil der elastischen Verformung in den tragenden Oberflächenrauhigkeiten. Trotzdem wurde die Frage geprüft, ob die fallende Charakteristik nicht auch andere Ursachen haben könnte. Es ist dabei vor allem an die Möglichkeit zu denken, daß P in der Definitionsgleichung für den Reibungsbeiwert (Gl. 1) falsch oder ungenau eingesetzt ist. In der Tat ist schon gelegentlich in der Literatur[15]) darauf hingewiesen worden, daß bei diesem Ansatz die Wirkung einer molekularen Adhäsion P_0 unberücksichtigt ist, die in solchen Oberflächenbereichen wirksam sein muß, die sich auf eine dem molekularen Wirkungsradius entsprechende Entfernung genähert haben, ohne schon an der Lastaufnahme beteiligt zu sein. Statt P müßte es demnach in Gl. (1) heißen $P + P_0$, wobei P_0 wiederum eine Funktion der tatsächlichen Berührungsfläche f ist, und diese Korrektur könnte für sich alleine oder aber im Zusammenwirken mit dem mit P variierenden Verhältnis der elastisch-plastischen Verformung die fallende Charakteristik verursachen. Daß ein solcher Effekt möglich ist, zeigt die Überlegung, daß eine solche Korrektur bei kleinen Lasten stärker ins Gewicht fallen muß als bei großen.

Berücksichtigt man diese Korrektur in der Ableitung der Gl. (7) so ergibt sich für den experimentell nach der Gleichung $R = \mu \cdot P$ bestimmten Reibungsbeiwert der theoretische Ansatz

$$\mu P = \mu_c \left[(1-\alpha)(P+P_0) + k\alpha^{2/3}(P+P_0)^{2/3}\right]$$

und

$$\mu = \frac{\mu_c}{P}\left[(1-\alpha)(P+P_0) + k\alpha^{2/3}(P+P_0)^{2/3}\right] \quad (9)$$

Für die Messungen von Sachs führt die Berechnung der Charakteristik nach Gl. (9) für Weißmetall-Flußeisen (wo die Übereinstimmung nach Gl. (7) besonders unbefriedigend blieb) mit einem mittleren P_0 und mit $k = 2$ für kleine Lasten wohl zu einer besseren Übereinstimmung, für die hohen Lasten aber ergeben sich zu niedrige theoretische Werte. Ganz allgemein zwingt die Einführung der molekularen Anziehung in die Gl. (7) zur Annahme eines kleineren k-Wertes und führt dazu, daß die theoretischen Reibungswerte für kleine Lasten zu hoch oder für höhere Lasten zu niedrig werden. In jedem Falle aber wurde die mittlere molekulare Anziehung P_0 nicht größer als 0,1—0,2 kg abs. angenommen. Es scheint demnach, daß die Berücksichtigung einer molekularen Anziehung in der tatsächlichen Berührungsfläche bei der Deutung der fallenden Reibungscharakteristik vernachläßigt werden kann.

Zu dem gleichen Ergebnis führt im übrigen auch eine Abschätzung der Zahl der eine solche Anziehung verursachenden Moleküle in der Berührungsfläche. Von der Gesamtzahl N der Moleküle in der geometrischen Berührungsfläche F werden, wenn a der Gitterabstand ist, $N_D = \frac{f}{a^2}$ Moleküle benötigt, um die äußere Last zu tragen. Diese Zahl von Molekülen befindet sich also im Abstoßungszustand gegenüber den Molekülen der Gegenfläche. N_A aber sei die Anzahl der Moleküle, die sich in der Anziehungssphäre eines Moleküls der Gegenfläche befinden. Außerdem aber sind $N_0 = N - (N_D + N_A)$ Moleküle vorhanden, die sich in der Ruhelage befinden und weder unter Druck- noch Zugkräften stehen. Um die Größe von N_A gegenüber N_0 abzuschätzen, muß man sich klar machen, daß nur solche Moleküle unter der molekularen Anziehungswirkung stehen können, die durch äußeren Zwang gehindert werden, der Ruhelage zuzustreben oder in ihr zu verharren, also nur diejenigen, die durch die geometrische Artung der Profilbildung in den Bereich der molekularen Anziehung gebracht werden, und im Falle einer Schmiermittelschicht, nur solche Moleküle der einen Grenzfläche, die noch nicht auf den Abstand einer Dimensionseinheit des Schmiermittelmoleküls von der Gegenfläche entfernt sind. Auf jeden Fall kann nur zwischen solchen Molekülen eine Anziehungskraft wirksam sein, die einen Abstand von der Größenordnung von etwa 10^{-7} cm voneinander haben. Dieser Abstand aber ist sehr klein gegenüber dem Durchmesser der tatsächlichen lasttragenden Flächenteile. Es kann darum auch nur in minimalen Randzonen Δf_1, Δf_2 usw. der tragenden Flächenteile f_1, f_2 usw. eine Anziehung wirken, und auch die Oberflächenteile, die sich gerade in der Entfernung $a + d$ befinden (wobei a der Gitterabstand und d der Wirkungsbereich der molekularen Anziehung sein soll), dürften, falls nicht ganz besonders geartete Oberflächenprofile vorliegen, einen gegen f sehr kleinen Flächenanteil $\Delta f'$ ergeben. Die quantitative Abschätzung der Gesamtfläche Δf, in der

eine Anziehung wirken kann, ergibt, daß Δf drei bis vier Zehnerpotenzen kleiner als f ist, was verständlich macht, daß die Größe P_0 normalerweise vernachläßigt werden kann[16]).

Die Betrachtung über die Größe von P_0 macht es von vornherein unwahrscheinlich, daß eine molekulare Anziehungswirkung allein als Erklärung der fallenden Reibungscharakteristik hinreichend ist. Zwar läßt sich eine fallende Charakteristik aus der Gleichung $\mu = \frac{R}{P + P_0}$ ableiten, wenn $P_0 = a \cdot P$ gesetzt wird, wobei im Falle der Messungen von Sachs a der Größe nach etwa 0,2 bis 0,4 sein müßte, P_0 also Werte annimmt, die physikalisch kaum sinnvoll sein dürften. Überdies führt diese Rechnung für kleine äußere Lasten keineswegs zu einer befriedigenden Übereinstimmung. Die Deutung der fallenden Reibungscharakteristik aus dem mit zunehmender Last wachsenden plastischen Anteil bei der elastisch-plastischen Verformung der Oberflächenrauhigkeiten verdient demnach aus theoretischen Gründen wie auch empirisch den unbedingten Vorzug.

Bei der Ableitung der Gleichungen (7) bzw. (9) ist die Annahme zugrunde gelegt, daß die plastische Flächenvergrößerung linear mit P, die elastische indes, gemäß der Hertzschen Theorie für elastische Verformung mit $P^{2/3}$ ansteigt. Der Ansatz für die plastische Verformung aber findet mindestens unter bestimmten geometrischen Annahmen eine Rechtfertigung aus dem Meyerschen Potenzgesetz[17]), wonach $P = a \cdot d^n$ ist, wobei d die Eindrucktiefe und a und n experimentell bestimmte Faktoren sind, und n Werte von etwa 2 bis 2,4 annimmt. Sind damit die beiden Annahmen über die Verformung aus Theorie und Praxis unserer gegenwärtigen physikalischen Kenntnisse auch gerechtfertigt, so fehlt doch in jedem Fall eine zuverlässige experimentelle Bestätigung dafür. Hinzu kommt, daß wir es bei der Oberflächenverformung mit Mikrovorgängen zu tun haben; über das Verhalten solcher Mikroflächen, deren Größe um $10^{-5} - 10^{-6}$ cm² liegt, sind unsere physikalischen Kenntnisse aber über Ansätze nicht hinaus gelangt[18]). Die vorliegende Ableitung soll also keineswegs besagen, daß die plastische und elastische Verformung kleiner Metallwölbungen unbedingt in genau der angesetzten Abhängigkeit von der Last P stünde. Verdeutlicht ist zunächst nur, wie eine fallende Charakteristik bei Metallen erklärbar ist aus einem graduellen Unterschied der plastischen und elastischen Verformung von etwa der Größe $P/P^{2/3}$. Vielleicht sind die zum Teil beträchtlichen Abweichungen zwischen Theorie und Experiment in den Abb. 3, A—C ein Hinweis dafür, daß bei weichen Metallen dieses Verhältnis etwas anders geartet ist. Weitergehenden Aussagen darüber sind aber infolge der Unzulänglichkeit unserer Kenntnisse über den Verformungsvorgang von Mikroflächen vorerst eine Schranke gesetzt.

Eine weitere Unzulänglichkeit der Rechnung liegt in dem Behelfsverfahren zur Bestimmung der α-Funktion, das mindestens insofern einen Zirkelschluß enthält, als die Fehler der experimentellen Messung in die Berechnung eingehen. Zu erstreben wäre eine unabhängig von den Reibungsmessungen gewonnene Aussage darüber, welchen Anteil einer Last P in jedem Zeitpunkt rein elastisch und welcher plastisch aufgenommen wird. Es scheint aber, als ob eine zu sehr nur technische Zwecke der Materialprüfung verfolgende Forschung darüber bisher keine ausreichende Aussagen machen könne. Aus den vorliegenden Messungen ergibt sich ein Zusammenhang, der sich in der allgemeinen Form $\alpha = Ae^{-\lambda p^2}$ schreiben läßt, wobei A gegen 1 zu gehen scheint und λ Werte von etwa 0,2 bis 0,4 annimmt. Es bleibt aber als Aufgabe, diese Formel aus den elastischen und plastischen Eigenschaften der Metalle verständlich zu machen, wobei ein Zusammenhang mit der Dämpfung physikalisch nahegelegt sein dürfte[19]). Auch hier muß die Vertiefung der Kenntnis also von einer Seite erfolgen, die außerhalb der Reibungsforschung im engeren Sinne liegt.

Die bisherigen Betrachtungen galten solchen Reibungsvorgängen bei denen die Annahme reiner Grenzflächenreibung gerechtfertigt schien und ein hydrodynamischer Einfluß nicht anzunehmen war. Aus der Theorie der flüssigen Reibung ist nun aber hinlänglich bekannt, daß die Reibungsbeiwerte bei dünnen Schmierspalten ebenfalls eine fallende Belastungscharakteristik zeigen[20]). Physikalisch bedeutet dieser Abfall eine Bestätigung unserer Annahme, daß die Reibung der Schmiermittelmoleküle vom mittleren spezifischen Druck weitgehend unabhängig ist. Solange keinerlei metallische Berührung stattfindet, ist die infolge der Strömungseffekte tragende Fläche f nahezu gleich der geometrischen Berührungsfläche F und wächst auch nicht mehr mit wachsenden P. Die Reibungskraft R, die nach unserer Annahme proportional f sein soll, wird dementsprechend konstant, und die Definitionsgleichung für den Reibungsbeiwert Gl. (1) geht über die Gleichung

$$\mu = \frac{K}{P} \qquad (10)$$

was einen Abfall des Reibungsbeiwertes mit wachsendem P bedeutet. Das Minimum eines solchen Abfalls wird dann erreicht, wenn die höchsten Oberflächenrauhigkeiten sich so sehr genähert haben, daß sie Anteil an der Lastaufnahme haben. Die Gesamtlast P wird also jetzt teils hydrodynamisch, teils durch Festkörpergrenzflächen getragen:

$$P = P_{Fl} + P_{Gr}$$

und entsprechend ist

$$R_{misch} = \mu_{misch} P = \mu_{Fl} P_{Fl} + \mu_{Gr} P_{Gr} .$$

Setzt man nun $P_{Gr} = \varphi P$, wo $\varphi = f(P)$ mit wachsendem P stetig gegen 1 ansteigt, so wird

$$P_{Fl} = (1 - \varphi) P$$

und

$$\mu_{misch} P = \mu_{Fl}(1 - \varphi) P + \mu_{Gr} \varphi P$$

und schließlich:

$$\mu_{misch} = \mu_{Fl}(1 - \varphi) + \mu_{Gr} \varphi . \qquad (11)$$

Da nun aber μ_{Fl} um 1 bis 2 Zehnerpotenzen kleiner als μ_{Gr} ist, bleibt das erste Glied vom Zeitpunkt der beginnenden Lastaufnahme durch die festen Grenzflächen — was nicht notwendig mit einer Grenzflächen-Berührung gleichzusetzen ist[21]) — praktisch ohne Bedeutung. Der gemessene Reibungsbeiwert μ_{misch} steigt wieder an, und zwar entscheidend bestimmt durch den wachsenden Wert von $\varphi = f(P)$ bis zu dem Zeitpunkt, wo die gesamte Last P von den Oberflächenrauhigkeiten allein getragen wird. Bei im Verhältnis zur Zähigkeit des Schmiermittels entsprechend gewählten Lasten ergibt sich der bekannte Verlauf der Stribeck-kurve, (bei der nur der Reibungsbeiwert gegen $\frac{1}{P}$ aufgetragen ist): Mit steigender Last Abfall des Reibungsbeiwertes bis zu einem Minimum und Wiederanstieg mit einsetzender Grenzschichtreibung infolge wachsender Lastaufnahme durch die Oberflächenrauhigkeiten, der seinen Höchstwert erreicht, wenn die gesamte Last metallisch getragen wird; alsdann aber setzt meist ein erneuter Abfall des Reibungsbeiwertes ein, der nun aber seine Ursache in der teils elastischen, teils plastischen Verformung der Oberflächenrauhigkeiten hat.

Als Ergänzung dieser Betrachtung, zugleich auch als Beleg dafür, daß eine zu schematische Anwendung der vorgetragenen Anschauung nicht rätlich ist, mag ein Beispiel einer fallenden Reibungscharakteristik erörtert sein, das von Bowden und Tabor veröffentlicht ist[22]) und dem Bereich der Grenzschichtreibung angehört, dennoch aber seine Erklärung nicht aus dem verschiedenen Gang der elastisch-plastischen Verformung finden kann. Die Messung der Reibungsbeiwerte von Stahl-Stahl, zwischen dem sich ein dünner Indiumfilm von 4.10^{-4} cm Stärke befand, ergab im Bereich von 0,5 bis 8 kg ein Abfall des μ von 0,2 auf den erstaunlich niedrigen Wert von 0,04, während Stahl-Stahl ungeschmiert oder mit Ölschmierung μ = konstans ergaben. In diesem Falle können Betrachtungen gemäß der Ableitung der Gl. (7) keine Erklärung bieten. Vielmehr übt der Indiumfilm einen der Wirkung eines hydrodynamischen Schmierfilms entsprechenden Einfluß aus: durch die sehr plastische Zwischenschicht (Härte ≈ 1, gegen Härte von Blei ≈ 3) ist frühzeitig ein Endwert der tatsächlichen Berührungsfläche erreicht, indem f = F wird; die Reibungskraft also bleibt auch hier trotz ansteigender Last ziemlich konstant (Unabhängigkeit der Reibung von $\bar{p}$!), was wie im Falle der flüssigen Reibung (Gl. 10) eine fallende Charakteristik bedeutet. Dieses Beispiel ist im übrigen auch deswegen von besonderem Interesse, weil es u. U. im Spezialfall ganz neue Wege der Schmierung eröffnet.

Der im Stribeck-Diagramm erfaßte Kurvenverlauf ist anzusehen als ein Grundtypus der Reibungs-Belastungscharakteristik, der, wie erwähnt, in erheblichen Variationen auftreten kann, hinsichtlich des zweiten Abfalles aber vor allem bei Metallen zu erwarten ist und dann gemäß Gl. (7) beschrieben werden kann. Unzulänglich bleibt dieser theoretische Ansatz jedoch bei Nichtmetallen, wie sich bereits im Falle Leder-Gußeisen (Abb. 6, B) ergab. In ähnlicher Weise ist es nicht möglich, die an Kunststoffen gemessenen, ebenfalls in den Bereich der Grenzschichtreibung fallenden Charakteristiken (Abb. 8, a—d: Bakelite-Bakelite bei verschiedenen Schmiermitteln, Abbildung 8, e: Zyklohexan an Vinidur) so zufriedenstellend zu erfassen. Mindestens bei Bakelite liegt ein ganz anderes elastisch-plastisches Verhalten als bei Metallen vor, und dementsprechend wird der Zusammenhang zwischen der tatsächlichen Berührungsfläche f und der Last P ein anderer sein. Auffallend ist vor allem der leichte Wiederanstieg des Reibungsbeiwertes im mittleren durchmessenen Lastbereich. Ein ähnlicher geringfügiger Wiederanstieg ist allerdings gelegentlich auch bei Metallen zu beobachten (vgl. Abb. 8, Kurve g Silumin-Silumin), was im Sinne der Annahme, daß $R \sim f$ sei, nur so viel besagt, daß die tatsächliche Berührungsfläche f bei rein plastischer Verformung stärker als linear anwächst.

Wenn für die Grenzschichtreibung die fallende Charakteristik als vorwaltender Grundtypus hingestellt ist, so bleibt doch die Frage zu prüfen, ob daneben nicht auch noch andere Grundtypen, in Sonderheit der einer steigenden Charakteristik, auftreten können. Die Reibungskurven in Abb. 8 Aluminium-Aluminium (Kurve h) und Stahl-Kupfer (Kurve f) könnten in der Tat als solche Typen angesehen werden. In diesen Fällen wurde besonders sorgsam auf hinlängliches Einlaufen zur Vermeidung zu kleiner Reibungswerte bei kleinen Lasten geachtet und jeweils, wie bei allen übrigen Messungen auch, der mit der Apparatur verträgliche Lastenbereich hin und zurück durchgemessen. Reibungscharakteristiken mit gleichartigen sehr auffallenden Unstetigkeiten im Verlauf bringen auch Mailänder-Dies[23]) — wovon in Abb. 9 die Reibung von Weicheisen auf gehärtetem Chr.-Stahl gleichzeitig zeigt, daß die Art der Kurve in starkem Maße vom umgebenden Gasmedium abhängt. Die Kurve in verdünnter Luft (Kurve e) scheint eine „reine" steigende Charakteristik darzustellen. Es bleibt aber zu prüfen, ob der in den Fällen trockener Reibung unmöglich hydrodynamisch bedingte Wiederanstieg (Abb. 8, Kurve f, Abb. 9, Kurve e) nicht einfach ein durch die Zufälligkeit des erfaßbaren Lastbereich bestimmter Abschnitt aus einem Gesamtverlauf mit ausgeprägter Unstetigkeit darstellt, der etwa in Kurve d, Abb. 9 typisch verkörpert wird und der nach einem elastisch-plastisch bedingten ersten Abfall einen sekundär verursachten Wiederanstieg zeigt. Im Falle Weicheisen-Chr.-Stahl (Abb. 9) würde dies heißen, daß

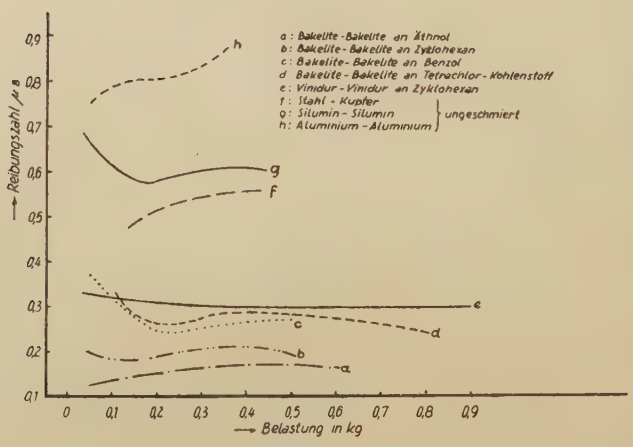


Abb. 8 Reibungscharakteristiken verschiedener Werkstoffe

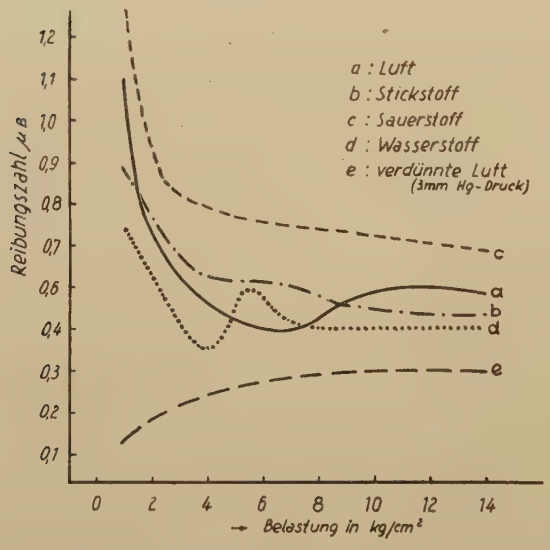


Abb. 9 Reibungscharakteristiken von Weicheisen-Cr-Stahl in verschiedenen Gasen nach Mailänder-Dies

der Wiederanstieg in Luft (Kurve a) bei 8—10 kg sich infolge der Luftverdünnung (Kurve e) in den Bereich von 1—5 kg verschiebt.

Ganz allgemein kann als Ergebnis der Erfahrung vermerkt werden, daß Unstetigkeiten der gezeigten Art in den Reibungscharakteristiken vor allem dann auftreten, wenn die Verformungseigenschaften der reibenden Metalle sich erheblich unterscheiden (z. B. auch eine kleine Unstetigkeit der Meßpunkte in Abb. 5b, Weißmetall-Gußeisen). Es scheint auch, daß sie um so ausgeprägter sind, je höher die Reibungsgeschwindigkeit ist. Zu ihrer Deutung bleibt — ohne damit in starres Festhalten an einmal gewonnene theoretische Anschauungen verfallen zu wollen — zu erwägen, ob hier Änderungen der Verformungseigenschaften infolge des Reibungsprozesses selbst nicht als Ursache anzunehmen sind. Es ist in diesem Zusammenhang von Bedeutung, daß Mailänder-Dies im Falle der Reibung zwischen Weicheisen und gehärtetem Cr-Stahl in Luft bei dem Minimum zwischen 3 und 4 kg Belastung gleichzeitig eine entscheidende Änderung der chemischen Zusammensetzung des Abriebs von metallischem Eisen zu Fe_2O_3 nachweisen konnten. Wenn eine solche Veränderung bereits in der Grenzfläche bei bestimmten „Gleichgewichtsbedingungen" stattfindet, müssen sich zugleich die elastisch-plastischen Eigenschaften der Oberflächenrauhigkeiten ändern. Bei der Kurve Stahl-Kupfer (Abb. 8, Kurve f) aber scheint die Deutung annehmbar, daß sich das weiche Kupfer mit zunehmender Last stärker in die Unebenheiten des Stahls verschmiert und so zu einer Vergrößerung der tatsächlichen Berührungsfläche und damit zu einer Erhöhung des Reibungsbeiwertes erheblich über den „reinen" Wert Stahl-Kupfer hinaus führt. In welcher Weise ein solcher Reibungsbeiwert trotzdem reproduzierbar ist, bleibt im Zusammenhang mit der Frage des Verschleißes später zu erörtern. Auf jeden Fall ist ein Wiederanstieg durchaus vereinbar mit der Annahme einer durch die Zustandsverhältnisse in der Grenzfläche bedingten übernormalen Vergrößerung der tatsächlichen Berührungsfläche.

Die Unstetigkeiten in Reibungscharakteristiken stellen mithin mindestens keinen Widerspruch dar, weder zu der der theoretischen Erörterung zugrunde gelegten Prämisse, daß die Reibungskraft ausschließlich der tatsächlichen Berührungsfläche proportional ist, noch zu der daraus gefolgerten Anschauung, daß die Abhängigkeit des Reibungsbeiwertes von der äußeren Last im wesentlichen durch den Verformungsvorgang der tragenden Oberflächenteile bedingt ist. Das Ergebnis der bisherigen Betrachtung läßt sich also dahin zusammenfassen, daß die entwickelte Vorstellung vorhandenes, allerdings im wesentlichen auf Metalle beschränktes Meßmaterial zu diskutieren gestattet. Die quantitative Rechnung erweist sich zwar als umständlich und ist auch mit einigen wenig befriedigenden Unbestimmtheiten behaftet, führt aber dennoch zu plausiblen Ergebnissen. Der Wert der Betrachtung soll jedoch nicht in der Möglichkeit der quantitativen Diskussion der Reibungscharakteristiken gesehen werden; die durchgeführte Berechnung ist eigentlich in erster Linie eine Bestätigung der zugrunde gelegten theoretischen Erwägungen, so daß die eigentliche Bedeutung der Darlegungen grundsätzlicher Art ist, — nämlich die Zusammenführung der Reibungsproblematik mit dem Verformungsgeschehen in der Oberfläche der reibenden Körper. Dies Ergebnis aber ist für die gesamte Grenzschichtreibung von erheblichem Belang und ermöglicht es, einige ihrer physikalischen Probleme unter neuen Gesichtspunkten zu diskutieren.

Schrifttum

[1]) Näheres s. J. L. Gauditz u. R. Ramsauer, Vom Einfluß organischer Stoffe und organischer Zweistoffgemische auf die Grenzflächenreibung; Kolloid-Z. **109**, 123 (1944); dort

Zusammenfassung nach einem unveröffentlichten Referat von K. L. Wolf und R. Ramsauer, Zur Begriffsbestimmung auf dem Gebiete der Reibung und Schmierung.

[2]) Für die Witterungslehre hat bereits Goethe die Problematik umfassend gekennzeichnet und zugleich den methodischen Arbeitsansatz gegeben (vgl. Versuch einer Witterungslehre, 1825): „Hier ist nun vor allen Dingen der Hauptpunkt zu beachten, daß alles, was ist oder erscheint, dauert oder vorübergeht, nicht ganz isoliert, nicht ganz nackt gedacht werden dürfe: Eines wird immer noch von einem andern durchdrungen, begleitet, umkleidet, umhüllt; es verursacht und es leidet Einwirkungen, und wenn so viele Wesen durcheinander arbeiten, wo soll am Ende die Einsicht, die Entscheidung herkommen, was das Herrschende, was das Dienende, was voranzugehen bestimmt, was zu folgen genötigt werde? Dieses ist's, was die große Schwierigkeit alles theoretischen Behauptens mit sich führt, hier liegt die Gefahr: Ursache und Wirkung, Krankheit und Symptome, Tat und Charakter zu verwechseln. — Da bleibt nun für den Ernstbetrachtenden nichts übrig, als daß er sich entschließe, irgendwo den Mittelpunkt hinzusetzen und alsdann zu sehen und zu suchen, wie er das Übrige peripherisch behandle."

[3]) Es erscheint als Verkennung wissenschaftlicher Forschungsarbeit, wenn, wie etwa bei R. Poppinga, Verschleiß und Reibung (Berlin 1942, im folgenden nur als Poppinga) S. 17/18 die relative Ergebnislosigkeit der Reibungsforschung darauf zurückgeführt wird, daß diese in den Händen von Physikern und Chemikern zu laboratoriumsmäßig durchgeführt werde und nicht der Praxis des Maschinenbaues entspreche.

[4]) z. B. G. Sachs, Versuche über die Reibung fester Körper, Z. angew. Math. u. Mech. **4**, 9 (1924).

[5]) Zur hydrodynamischen Reibung vgl. die grundlegenden Werke von L. Gümbel u. R. Everling, Reibung und Schmierung im Maschinenbau (Berlin 1925) und E. Falz, Grundzüge der Schmiertechnik (Berlin 1931).

[6]) Diese eigenen Beobachtungen finden in meist am Rande vermerkten Erfahrungen anderer Forscher ihre Bestätigung. Vgl. z. B. G. Sachs (a. a. O. Anm. 4) Zahlentafel S. 7. Auch die Graphit-Versuche von Holm, Die technische Physik der elektrischen Kontakte 170 (Berlin 1941) scheinen uns — entgegen der andersgearteten Erklärung von Holm, auf Einschleifeffekte zu deuten. — Die Folgerung aus diesen Beobachtungen beim Einschleifen, daß nur Messungen an hinreichend eingeschliffenen Grenzflächen miteinander verglichen und in wissenschaftlichen Erörterungen nebeneinander gestellt werden dürfen, verdient u. E. die unbedingte Aufmerksamkeit der Forscher. Sie wird aber vielfach übersehen und verursacht irreführende Meßergebnisse, z. B. verzerrte Reibungscharakteristiken.

[7]) R. Holm, Die technische Physik der elektrischen Kontakte (Berlin 1941), im folgenden stets Holm I, 66 u. a.

[8]) Vor allem bei Holm (Holm I, 179 u. 187 und R. Holm, Beitrag zur Kenntnis der Reibung, Wissensch. Veröffentl. a. d. Siemens-Werken **20**, 68 f [1941]) und von da zu demonstrativer Polemik gegen die molekularphysikalische Behandlung der Grenzschichtreibung übernommen. Nach Holm: „Wir haben schon die Erkenntnis gewonnen, daß die Epilamen-»Borsten« der beiden Kontaktglieder zwischeneinander greifen. Wahrscheinlich ist, daß sie je nach dem Druck verschieden tief ineinanderfassen.... Wir machen aber die Hypothese, daß sie es tun, und daß dadurch die Reibung mit $\bar{p}$ größer wird."

G. Schmaltz, Technische Oberflächenkunde (Berlin 1936) 207, der auch den Vergleich der gleitenden Bürsten als rohe Modellvorstellung bringt, nimmt aber höchstens ein Verbiegen der Bürstenhaare an, wodurch lange Borsten einen kleineren Reibungswiderstand haben als kurze. Im übrigen aber betont Schmaltz im Gegensatz zu Holm, daß „die Tangentialkraft zunächst nicht mehr vom Berührungsdruck abhängig" sei (S. 197).

[9]) s. A. Smekal, Kohäsion der Festkörper, in Auerbach-Hort, Handbuch der physikalischen und technischen Mechanik, Bd. IV, (Leipzig 1931). — Die von Tamman gefundene Abhängigkeit der Scherfestigkeit plastischer Kristalle von der Normalkomponente in einigen Fällen höherer Beanspruchung — auf die mich A. Smekal aufmerksam machte — bedeuten keine Widerlegung der hier vertretenen generellen Auffassung.

[10]) Vgl. z. B. Hütte I.

[11]) F. P. Bowden u. D. Tabor, Der Mechanismus der metallischen Reibung, Nature **150**, 197—199 (1942); dort weitere Angaben über frühere Arbeiten.

[12]) Holm I, 81 ff.

[13]) Näheres zur Reibungswaage siehe H. Dunken, I. Fredenhagen und K. L. Wolf, Über Gleitreibung und Grenzflächenspannung, Kolloid-Z. **101**, 20 (1942) und I. L. Gauditz und R. Ramsauer, a. a. O. Anm. 1.

[14]) Bei diesen wie bei allen folgenden Reibungsversuchen mit verschiedenartigen Metallen bezeichnet der 1. Name die reibende Walze, der 2. die geriebene Platte. — Silumin = Legierung aus Aluminium und Silizium.

[15]) Z. B. in Arbeiten von Derjaguin, Kolloid-Z. **69**, 11 u. 155 (1934) und weitere Arbeiten.

[16]) Ohne nähere Angabe der Gründe kommt Tomlinson, Eine molekulare Theorie der Reibung, Phil. Mag. **7**, 905 (1929) zu der gleichen Feststellung.

[17]) W. Späth, Physik und Technik der Härte und Weiche (Berlin 1940) 67 ff.

[18]) Auch G. Schmaltz, Technische Oberflächenkunde (Berlin 1936) — im folgenden stets nur Schmaltz — klagt darüber, daß über dies für die gründliche Behandlung des Abnutzungs- und Verschleißproblems und für andere Fragen des Maschinenbaues so wichtige Gebiet keine Ergebnisse vorliegen.

[19]) Zur Dämpfung vgl. Späth, a. a. O. Anm. 17.

[20]) Näheres s. bei Gümbel-Everling u. bei Falz, a. a. O. Anm. 5.

[21]) Zu dieser Frage vgl. die Ausführungen in Teil III.

[22]) F. P. Bowden u. D. Tabor, Der Mechanismus der metallischen Reibung, Nature **150**, 197 bis 199 (1942).

[23]) R. Mailänder und K. Dies, Beitrag zur Erforschung der Vorgänge beim Verschleiß, in Techn. Mitteilungen Krupp, Forschungsberichte **5**, 209—238 (1942), im folgenden stets als Mailänder-Dies bezeichnet.

Teil II und III folgt in den nächsten Heften.

Beitrag zur Stereochemie des Kollagens

Von Helmut Zahn (Badenweiler)

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 5. März 1948.)

1. Röntgenographische Daten von Kollagen.

Astbury[1]) teilt die faserförmigen Proteine nach ihren Röntgenogrammen in die Keratin-Myosin- und die Kollagengruppe ein. Zur letzten Abteilung gehören Substanzen wie Sehnen, Bindegewebe und Gelatine. Diese Körper liefern bei geeigneten Bedingungen Faserdiagramme. Die z. B. polarisationsoptisch erkennbare Richtung der Fibrillen fällt mit der bevorzugten Achse des Röntgenogramms zusammen. In dieser Richtung der Peptidketten des Kollagens herrscht eine hohe Regelmäßigkeit. Kratky und Sekora[2]) fanden eine Periode von 642 Å, wahrscheinlich die Länge eines Kettenmoleküls, und zahlreiche Ordnungen dieser Interferenz. Die charakteristische Interferenz im Röntgenogramm kollagener Körper, die man schon mit einfachen Methoden erhält und welche bereits längere Zeit bekannt ist, entspricht einem Netzebenenabstand von 2,88 Å[3]). Nach Kratky und Sekora handelt es sich um die 222. Ordnung der großen Periode von 642 Å. Ihre starke Intensität läßt darauf schließen, daß das Kettenmolekül eine zusätzliche ausgeprägte Unterperiode enthält, welche mit der Interferenz von 2,88 Å in Zusammenhang gebracht werden kann.

Nach Astbury entspricht 2,88 Å der Periode der einzelnen Aminosäurereste in der Kettenrichtung. Ein solcher Rest ist 3,5 Å hoch, wenn er in eine zickzackförmig gestreckte Kette eingebaut ist wie z. B. im Seidenfibroin. Die Peptidkette des Kollagens wäre im Vergleich zu der des Seidenfibroins um rund 18% verkürzt.

Andere Autoren berechnen aus den Röntgeninterferenzen einer schrägen Netzebene eine Faserperiode von 9,5—9,8 Å. Diese könnte der Höhe von 3 Aminosäureresten zu je 3,3 an Stelle von 3,5 Å beim Seidenfibroin entsprechen (K. H. Meyer 4). Dem ist entgegenzuhalten, daß auch in der sorgfältigen Arbeit von Kratky und Sekora kein Anzeichen für eine Interferenz von 9,5—9,8 Å auf dem Meridian des Röntgenogramms gefunden wurde. 9.7 Å ist vielleicht die 6. Ordnung der starken Interferenz bei 58,3 Å. Es ist daher möglich, sowohl die 2,88 Å-Interferenz wie die Schichtlinien-Interferenzen von 4,75 und 7,7 Å auf ein und dasselbe System zurückzuführen. Für die Annahme daß 2,88 Å der durchschnittlichen Periode eines einzelnen Aminosäurerestes der Kollagenkette entspricht, hat Astbury angeführt. daß bei einem mittleren Restgewicht von 94 und seitlichen Kettenabständen von 4,4 und 10,4 Å eine Verkürzung der Kette in der Faserrichtung notwendig ist, um die Dichte der Einheitszelle mit der experimentellen Dichte trockener Gelatine (1.32) in Übereinstimmung zu bringen.

Tabelle 1. Durchschnittliche Höhe eines Aminosäurerestes bei verschiedenen Faser-Eiweißkörpern.

Protein	Höhe in Å	Verkürzung in % bezogen auf Fibroin
Seidenfibroin	3,50	0
β-Keratin	3,35	4
Federkeratin	3,10	11
Kollagen	2,88	18
α-Keratin	2,55	27

Mit großer Wahrscheinlichkeit sind die Peptidketten im Kollagen gegenüber Seidenfibroin und β-Keratin verkürzt. In der Tabelle 1 sind die Höhen eines einzelnen Aminosäurerestes für einige fibrilläre Proteine zusammengestellt. Die Verkürzung bezieht sich auf die gestreckte Kette des Seidenfibroins.

2. Die Faltungsform der Peptidketten des Kollagens nach Astbury.

Die Verkürzung der Peptidketten im Kollagen wird von Astbury auf eine besondere Faltungsform der Ketten zurückgeführt. Wenn die einzelnen Kettenglieder an Stelle der üblichen Zickzackanordnung (trans-) eine cis-Konstellation bilden, ist diese Kettenform kürzer als die Peptidkette des Seidenfibroins. (vgl. Abb. 1). Die durchschnittliche Höhe eines Aminosäurerestes der cis-Peptidkette beträgt 2,88 Å in auffallender Übereinstimmung mit der starken Röntgeninterferenz auf dem Meridian. Die Identität der ebenen trans-Kette ist nach zwei Resten, also nach 7 Å, wiederhergestellt, die der cis-Kette erst nach 4 Resten (11,5 Å). Die trans-Kette läßt sich in die cis-Kette verwandeln durch Rotation jeder 3., 7., 11., 15. usw. Bindung. Alle drei Bindungen der Peptidkette (CO—NH, NH—CHR, CHR—CO) beteiligen sich daher an dieser Rotation in vierzähliger Reihenfolge. Bei einer Rotation von 180° in bezug auf die Ketten-Ebene entstehen wiederum flache Ketten, indem die C—C—N-Atome, die Kettenglieder, in der Zeichenebene liegen.

Die cis-Faltung der Peptidketten des Kollagens soll nach Astbury mit den Aminosäuren Prolin und Oxyprolin zusammenhängen. Rund ein Drittel der Bausteine des Kollagens entfällt auf diese Heterozyklen. Die Ebene des Pyrrolidinringes soll durch dessen Einbau in die Peptidkette diese cis-förmig einfalten und zusammenziehen. Die Ringe sind jeweils auf der einen Seite der Kettenebene angeordnet.

Diese Ketten-Konstellation hat gewisse Schwierigkeiten. Die Karbonylsauerstoffatome

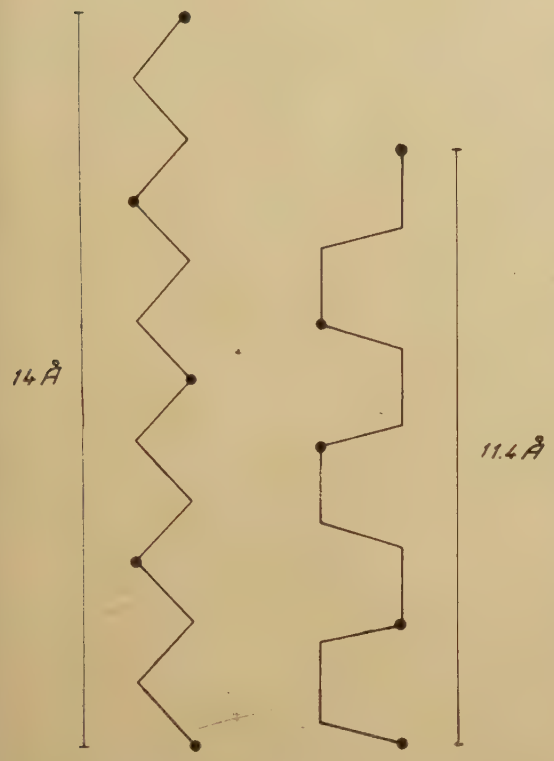


Abb. 1. Konstellationen der Peptidkette. Links: trans-, rechts: cis-Form. • Beginn der Aminosäuren.

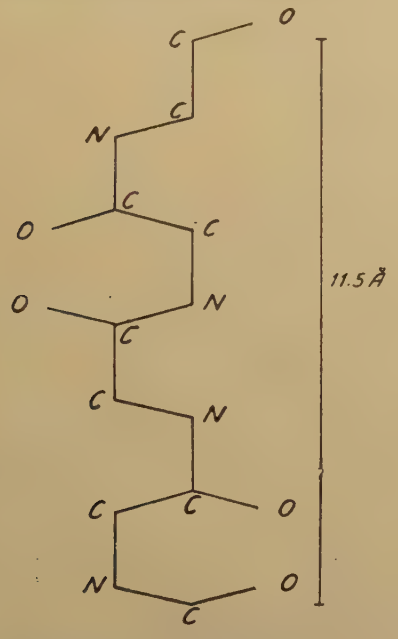


Abb. 2. Ebene Faltungsform der Peptidkette nach Astbury als Möglichkeit für die Kollagenstruktur.

zweier aufeinanderfolgender Aminosäuren nähern sich in der cis-Stellung auf etwa 1 Å (vgl. Abb. 2), was räumlich nicht möglich ist. Dieser Fehler läßt sich vermeiden, wenn die aus der trans-Konstellation (Abb. 1) rotierenden Bindungen statt um 180° nur um 90° rotiert werden. Der Abstand der Sauerstoffatome bleibt nun groß genug, es entsteht eine räumliche Faltungsform der Peptidkette. Auch die regelmäßige Wiederholung jeder dritten Aminosäure als Prolin an denselben Plätzen der cis-Kette ist schwer zu verstehen. Da die cis-Faltung vierzählig ist, ist ein identischer Einbau des dreizähligen Prolins erst nach 12 Resten möglich

3. Weitere Möglichkeiten für die Konstellation der Peptidketten des Kollagens.

Am Beispiel des α-Keratins haben wir vor kurzem gezeigt, daß die bisher diskutierten Faltungsformen der Peptidkette stereochemisch unwahrscheinlich sind. Durch räumliche Faltung der Kette eröffnen sich neue Möglichkeiten, um die beobachteten Röntgenperioden molekular zu deuten. Es läßt sich leicht beweisen, daß es mehrere räumliche Konstellationen der Peptidkette gibt, welche die Röntgeninterferenz von 2,88 Å bei Kollagen zu erklären vermögen. Unter diesen gibt es z. B. Kombinationen von Aminosäureresten in der Konstellation des α-Keratins mit der des Seidenfibroins. Für α-Keratin nehmen wir wie Schiebold[5]) eine räumliche Faltungsform an, welche aus der gestreckten β-Kette durch Rotation aller Peptidbindungen entsteht. Die zwischen den umgeklappten Bindungen befindlichen Kettenteile bleiben zickzackförmig gestreckt. Die Peptidbindungen erscheinen hier als Scharniere der Umwandlung von α- in β-Keratin und umgekehrt. Die Konstellation einer derartigen Peptidkette ist in der Abb. 3 rechts schematisch wiedergegeben. Die Zeichenebene liegt in der Ebene der Seitenketten *R*. Die Ebenen der unveränderten Kettenteile werden in ihrer Projektion abgebildet. Wenn man einen Aminosäurerest in der gestreckten Form des Seidenfibroin-Typs (Höhe 3,5 Å) mit zwei Aminosäureresten in der Faltungsform des α-Keratins (5,1 Å) zusammenfaßt, ergibt sich für drei Reste eine Höhe von 8,6 und für einen einzelnen Rest eine durchschnittliche Höhe von 2,87 Å in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert des Röntgenogramms von Kollagen.

Die Abb. 4 zeigt diese Faltungsform der Kollagenkette schematisch. Jede dritte bzw. sechste (wenn man die Richtung der Kettenglieder berücksichtigt) Aminosäure ist identisch eingebaut. Daher besteht bei dieser Konstellation eine Parallele zwischen der strukturellen Dreizähligkeit und der chemischen Dreizähligkeit des Prolins und Oxyprolins. Den Pyrrolidinring der heterozyklischen Bausteine kann man

ohne Verzerrungen von Valenzen in den gestreckten Teil der Kette einfügen. Die N—CH- und CH—CO-Bindungen stehen in trans-Stellung zum heterozyklischen Ring. Der Einbau dieser Ringe könnte der Grund sein, warum in der Kollagenkette im Gegensatz zum Keratin nicht alle Peptidbindungen umgeklappt sind: Der Pyrrolidinring schränkt die Beweglichkeit derjenigen Peptidbindungen ein, welche eine Seitenkette des Ringes bilden. Auf diese Weise bewahrt Prolin und Oxyprolin die Streckung eines Teiles der Peptidkette. Glutaminsäure bzw. andere Reste können im gefalteten Teil der Kette eingebaut sein. Ein Drittel der Bausteine stellt Glykokoll. Die Wasserstoffatome wurden in der schematischen Zeichnung (Abb. 4) weggelassen.

Es lassen sich weitere Kombinationen gefalteter (Keratintypus) und gestreckter (Naturseidetypus) Kettenteile angeben. Ein Aminosäurerest der α-Keratinform (2,55 Å) und ein Rest in der Seidenfibroinform (3,5 Å) führt zu einer Möglichkeit, die Faserperiode auf dem Röntgenogramm der Federkeratins molekular zu deuten: $6{,}05 \sim = 2 \cdot 3{,}1$ Å.

Auf einem anderen Wege läßt sich eine weitere Möglichkeit für die Kollagenstruktur diskutieren. Die Konstellation der Peptidkette, welche wir wie Schiebold für α-Keratin annehmen, zeichnet sich dadurch aus, daß die horizontalen Peptidbindungen jeweils cis-ständig zu den eingeschlossenen gestreckten Kettenteilen angeordnet sind. Wenn man die Peptidbindungen fortlaufend in trans-Stellung umklappen läßt, erhält man die räumliche Faltungsform der Abb. 5. Die gestreckten Teile (CO—CHR—NH) bilden mit der Richtung der ganzen Kette einen Winkel von 25 Grad. Die Höhenprojektion eines Aminosäurerestes auf die neue Ketten-Richtung beläuft sich auf

$$\frac{2{,}55}{\cos 25^\circ} = 2{,}88\,\text{Å}$$

Dieser Wert stimmt mit der beobachteten Periode von 2,88 Å im Röntgenogramm des Kollagens überein. Die Identitätsperiode der Faltenkette beträgt 5,66 Å (Abb 5), weil die gestreckten Teile der Kette einmal nach oben, einmal nach unten von der Zeichen-(Seitenketten-)Ebene abstehen. Die C=O-Bindungen projizieren sich ebenfalls abwechselnd von unten und oben, so daß der wahre Abstand der Sauerstoffatome größer ist als aus der Zeichnung hervorzugehen scheint. Die Prolinringe lassen sich auch in diesem Modell ohne Verzerrungen von Valenzen unterbringen. In der Zeichnung wurden sie weggelassen. Es besteht die Möglichkeit, daß die Faltenkette um ihre Achse verschraubt ist.

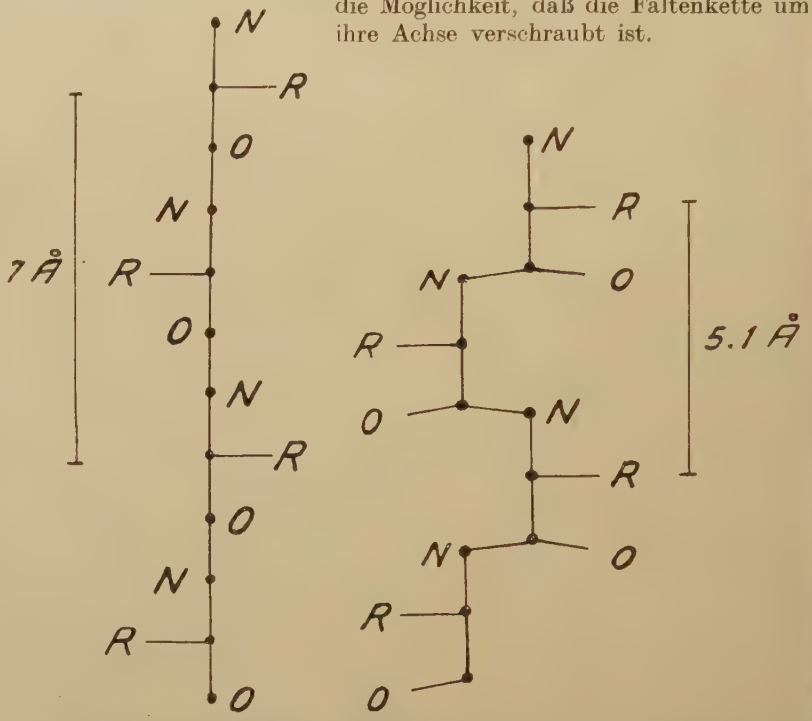


Abb. 3. Links: Eine gestreckte ebene Peptidkette (Kettenebene senkrecht zur Papierebene). Rechts: Dieselbe Kette räumlich durch Umklappen der Peptidbindungen gefaltet als Möglichkeit für die Struktur des α-Keratins

4. Identitätsperiode der Peptidkette und Ordnung der Röntgeninterferenzen.

Wir wollen prüfen, wie der Zusammenhang zwischen der Identitätsperiode der verschiedenen diskutierten Faltungsformen der Peptidkette für Kollagen und den Röntgeninterferenzen auf dem Meridian des Faserdiagramms beschaffen ist. Welche Ordnung der Identitätsperiode zeichnet sich durch eine hohe Intensität aus, und kann man ein solches Verhalten modellmäßig deuten? Bekanntlich hängt Auftreten und Intensität der Ordnungen von Netzebenenabständen von der Struktur des Gitters ab. Brill[6], zeigte bei Superpolyamidfasern mit gleicher Anzahl von CH_2-Gruppen im Diamin und in der Dicarbonsäure, daß nicht die erste, sondern die zweite Ordnung der chemischen Identitätsperiode mit hoher Intensität im Röntgenogramm auftritt. Die Bildung

von Wasserstoffbrücken zwischen Peptidbindungen benachbarter Ketten halbiert gewissermaßen das Molekül. Ähnliches gilt für Seidenfibroin und gedehntes Keratin (β-Form). Beim ungedehnten Keratin (α-Form) ist die stärkste Meridianinterferenz 5,1 Å in Übereinstimmung mit der chemischen Identitätsperiode. Nach Brill[7]) sollte man bei unserem Modell im Röntgenogramm die zweite Ordnung mit $d = 2{,}55$ Å erwarten, weil in dieser Periode die Faltungen angeordnet sind. Nowotny[8], hat darauf hingewiesen, daß die erste Ordnung auftreten kann, wenn die Seitenketten R auf der einen Seite der Kette eine andere Richtung einnehmen. Diese Beispiele veranschaulichen.

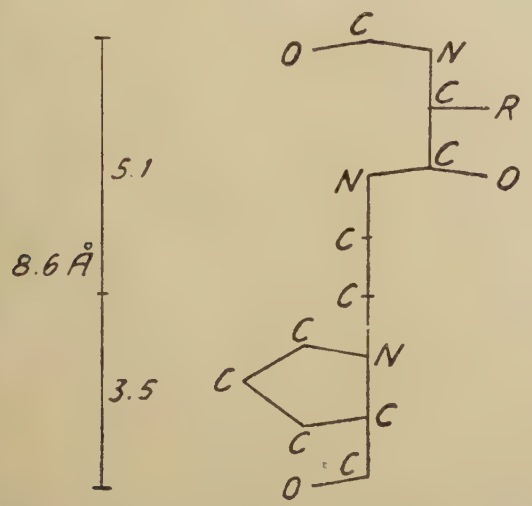


Abb. 4. Räumliche Faltungsform der Peptidkette durch Kombination von einem gestreckten Rest mit zwei gefalteten Resten.

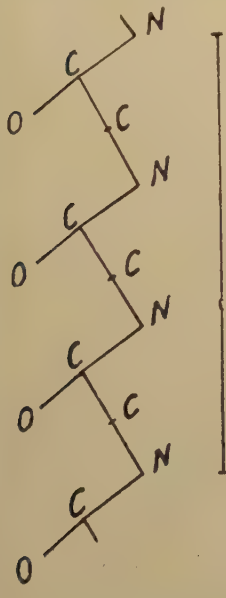


Abb. 5. Räumliche Faltungsform der Peptidkette durch fortlaufende trans-Umklappung der Peptidbindungen senkrecht zur Kettenebene.

welche Bedeutung die Gestalt der Kette sowie Stellung und Richtung etwaiger Verzweigungen (Seitenketten, darunter Wasserstoffbrücken) für die Ausbildung der Röntgeninterferenzen besitzt. Bei Kollagen sind diese Parameter nicht geklärt, ebensowenig wie bei α-Keratin. Wir wollen uns daher darauf beschränken, die chemische Identitätsperiode der Kette selbst mit der 2,88 Å-Röntgeninterferenz zu vergleichen. Das Modell von Astbury besitzt eine Identität von 11,5 Å, wovon die 4. Ordnung im Röntgenogramm auftritt. Bei der ersten von uns zur Diskussion gestellten Faltungsform (Abb. 3) ist die Periode 8,6 Å. Hier wäre die erste und zweite Ordnung ausgelöscht. Das zweite Modell (Abb. 5) besitzt eine Periode von 5,8 Å, deren zweite Ordnung im Röntgenogramm auftreten würde. Die Bevorzugung der zweiten Ordnung geht aus dem Modell unmittelbar hervor: 2,88 Å ist die Periode der umgeklappten Peptidbindungen.

Unsere Überlegungen sind Hypothesen zur Stereochemie der Proteine. Räumliche Faltungsformen der Peptidketten sollten besonders bei globulären Proteinen diskutiert werden.

Zusammenfassung.

Es wird versucht, Faltungsformen der Peptidketten im Kollagen zu konstruieren, welche zu einer molekularen Deutung für die Röntgeninterferenz im Meridian bei $d = 2{,}88$ Å führen.

Aussichtsreich erscheinen: Eine räumliche Faltungsform als

1. Kombination von einem gestreckten Aminosäurerest (wie bei Seidenfibroin), mit 2 gefalteten Resten (wie bei α-Keratin),

2. eine räumliche Faltungsform entstanden durch fortlaufende trans-Umklappung der Peptidbindungen senkrecht zur Kettenebene.

Anmerkung bei der Korrektur: Die Strukturmodelle für Kollagen von Astbury wurden bereits von Maurice L. Huggins kritisch diskutiert, welcher einige neue Modelle für Seidenfibroin, α-Keratin sowie Kollagen und globuläre Proteine vorgeschlagen hat [Annual Rev. of Biochemistry **11**, 27 (1942); Chemical Rev. **32**, 195 (1943)]. Herrn Dr. Huggins danken wir für die Übersendung von Sonderdrucken, die uns leider nicht bekannt waren.

Die Abb. 2—5 weichen von den Originalvorlagen in Einzelheiten ab, so sind z. B. die Projektionen der NH—C-Bindung zu lang ausgefallen. Ferner sind einige Winkel zwischen den Projektionen verzerrt.

Literatur.

1. W. T. Astbury vgl. O. Kratky und H. Mark, Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe Bd. I, S. 314ff. (Wien 1938).
2. O. Kratky und A. Sekora, J. makromol. Chem. 3. Reihe. **I**, 113 (1943).
3. G. L. Clark und J. A. Schaad, Radiology **27**, 339 (1936).
4. K. H. Meyer, Hochpolymere Chemie, Bd. II: Die hochpolymeren Verbindungen. S. 428 (Leipzig 1940).
5. H. Zahn, Z. Naturforschg **2 B**, 104 (1947); E. Schiebold, Kolloid-Z. **96**, 296 (1941).
6. R. Brill, Naturwiss. **29**, 220 (1941).
7. R. Brill, Diskussionsbemerkung Heidelberg. 16. April 1947.
8. H. Nowotny, Brief vom 4. Juni 1947.

Methode zur Sichtbarmachung der Vulkanisations-Reaktion im Kautschuk

Von Julius Kruse (Hamburg-Othmarschen)

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 1. Sept. 1948)

Es ist eine seit langem bekannte Tatsache, daß gedehnter Kautschuk doppelbrechend, ungedehnter Kautschuk dagegen isotrop ist. Die grundlegenden Zusammenhänge zwischen dem molekularen Verformungsmechanismus und dem Auftreten der Anisotropie bei makromolekularen Stoffen behandelt F. Horst Müller[1]), eine zusammenfassende Theorie dieser Erscheinung lieferten Werner Kuhn und F. Grün[2]). Die Dehnungsdoppelbrechung ist eine Eigenschaft sowohl des vulkanisierten als auch des unvulkanisierten Kautschuks. Bei einem unvulkanisierten Kautschuk macht sich nun bei äußerer Formänderung die Tendenz geltend, die „Dehnung", d. h. die Deformation der Moleküle, durch ein Fließen des Materials wieder rückläufig zu gestalten. Dieser Vorgang ist abhängig von der Temperatur und von der Molekülgestalt. Bei einem Vulkanisat dagegen ist das Fließen des Materials bei äußerer Deformation durch die Vernetzung der Moleküle weitgehend verhindert und die „Dehnung" bleibt bestehen, solange die äußere Deformation andauert. Mit anderen Worten bedeutet dieses, daß ein Probekörper aus unvulkanisiertem Kautschuk sich sowohl plastisch als auch elastisch deformiert, während sich ein solcher aus vulkanisiertem Kautschuk (von kleinen Resten plastischer Deformation abgesehen) nur elastisch deformieren kann. Die elastische Deformation ist eine „Dehnung" im Sinne der Dehnungsdoppelbrechung, während die plastische Deformation keine Doppelbrechung bewirkt.

Trägt man nun dafür Sorge, daß die auf ihrem Vulkanisationsvorgang zu untersuchende Kautschukmischung hinsichtlich ihrer plastischen Eigenschaften so eingestellt ist, daß sich innere Spannungen im unvulkanisierten Zustand durch ein Fließen des Materials restlos ausgleichen können, so ist eine der notwendigen Vorbedingungen für die optische Vulkanisationsprüfung erfüllt. Eine weitere Vorbedingung ist ferner, daß die zu untersuchende Mischung möglichst transparent ist, und außer denjenigen Stoffen, deren Einfluß auf die Vulkanisation man jeweils studieren will, keine weiteren Zusätze enthält. Vor allem verbietet es sich, Füllstoffe, welche anisotrop sind, zuzusetzen. Die Anisotropie der Vulkanisationsreagenzien dürfte weniger störend in Erscheinung treten, solange dieselben in den üblichen geringen Dosierungen der Weichgummivulkanisate verwendet werden. Sind diese Vorbedingungen erfüllt, so kann man zur Sichtbarmachung der Vulkanisationsreaktion in ihren verschiedenen Stadien folgendermaßen vorgehen. Man entnimmt eine kleine Menge der auf ihren Vulkanisationszustand zu untersuchenden Kautschukmischung und preßt dieselbe zwischen einem mikroskopischen Objektträger und Deckglas dünn aus. Während dieses Vorganges treten sehr erhebliche Formänderungen auf. Zu diesem Zwecke spannt man den Objektträger in eine kleine Preßvorrichtung (Trichinenkompressorium oder dgl.). Alsdann gibt man der Probe im eingespannten Zustand Gelegenheit zum Fließen, indem man sie über eine längere Zeit liegen läßt und gegebenenfalls gelinde erwärmt. Während dieser Zeit soll erreicht werden, daß diejenigen Anteile, welche noch nicht vulkanisiert sind, ihre innere Spannung verlieren, während die bereits vulkanisierten Anteile im gedehnten Zustand verbleiben. Bei einer derart vorbereiteten Probe ist zu erwarten, daß die einsetzende Vulkanisation sich durch die Dehnungsdoppelbrechung bemerkbar macht und sich der Ablauf der Vulkanisationsreaktion unter dem Polarisationsmikroskop bis in so feine Details hinein verfolgen läßt, wie sie die Auflösbarkeitsgrenze des betreffenden Mikro-Objektivs zuläßt. Dabei ist zu beachten, daß die Dehnungsrichtung im Präparat, zwar immer annähernd senkrecht zur optischen Achse des Mikroskops, aber von Stelle zu Stelle verschieden sein kann und sogar innerhalb der Präparatstärke verschiedene Richtungen miteinander abwechseln. Die Erscheinung wird im Polarisationsmikroskop dann besonders deutlich, wenn die Dehnungsrichtung zur Schwingungsrichtung des polarisierten Lichtes einen Winkel von 45° bildet, während sie sich bei 0° und 90° nicht bemerkbar macht. Man tut daher gut, sich durch Drehung des Objekt-Tisches bei gekreuzten Nicols davon zu überzeugen, daß die Vorbedingungen für eine

[1]) F. Horst Müller, Kolloid-Z. **95**, Heft 2 und 3 (1941).

[2]) W. Kuhn und F. Grün, Kolloid.-Z. **101**, 3, (1942).

Sichtbarkeit der Dehnungsdoppelbrechung an der betrachteten Stelle gegeben sind.

Man ist damit in der Lage, von der zu untersuchenden Kautschukmischung in verschiedenen Stadien der Vulkanisation Proben zu entnehmen und dieselben in der geschilderten Art zu präparieren. Die Abb. 1 bis 4 zeigen den Verlauf der Vulkanisation einer Versuchsmischung in Uebersichtsbildern bei ganz schwacher mikroskopischer Vergrößerung. Zum Verständnis der Abbildungen sei erwähnt, daß die Präparate völlig transparent sind und bei mikroskopischer Betrachtung in gewöhnlichem Licht außer den zugesetzten Vulkanisationsreagenzien keinerlei Struktur erkennen lassen. Erst bei Betrachtung zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen treten die gespannten Anteile auf Grund ihrer Dehnungsdoppelbrechung hell auf dunklem Grunde deutlich hervor. Solange die Vulkanisation noch nicht eingesetzt hat, die gesamte Formänderung während des vorangegangenen Auspressens der Probe also plastisch gewesen ist, bleibt das Gesichtsfeld dunkel und wird lediglich durch die Abbildung der anisotropen Vulkanisationsreagenzien aufgehellt. Mit Einsetzen der Vulkanisation dagegen wird der bereits vulkanisierte und infolgedessen gespannte Kautschuk durch die Aufhellung des Gesichtsfeldes erkannt. Bei den Abbildungen 1—4 liegt nahezu die gesamte Probe im Gesichtsfeld. Innerhalb der Probe sind die verschiedensten Dehnungsrichtungen vertreten.

In großen Zügen betrachtet, verläuft die Dehnungsrichtung etwa strahlenförmig von der Präparatmitte ausgehend. Die in Richtung der Schwingungsebene des polarisierten Lichtes und senkrecht dazu liegenden Dehnungsrichtungen werden nicht aufgehellt, andere im Winkel von 45° dazu besonders gut. Dazwischen gibt es Uebergänge. Auf diese Weise ist die Herausbildung gewisser „Sektoren" (siehe besonders deutlich bei Abbildung 3) zu erklären. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Vulkanisation im Kautschuk nicht etwa an jeder Stelle gleichförmig und gleichzeitig vor sich geht. Man hat vielmehr den Eindruck, als wenn sich die Reaktion, von gewissen Keimen ausgehend, nach und nach immer weiter ausbreitet. Es ist nun sehr interessant, diesen

Abb. 1

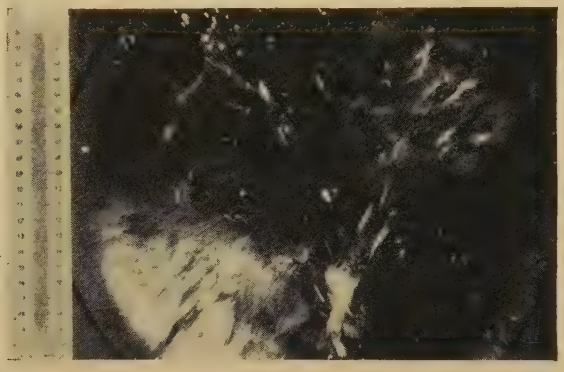


Abb. 2

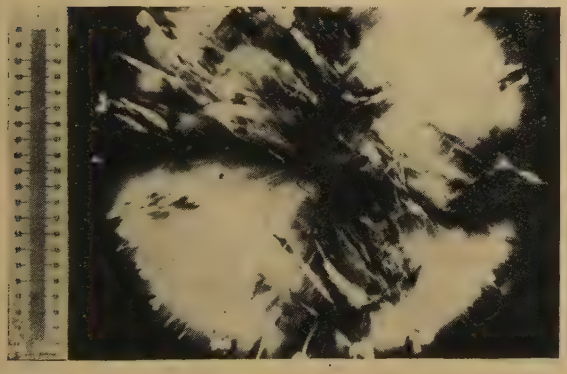


Abb. 3

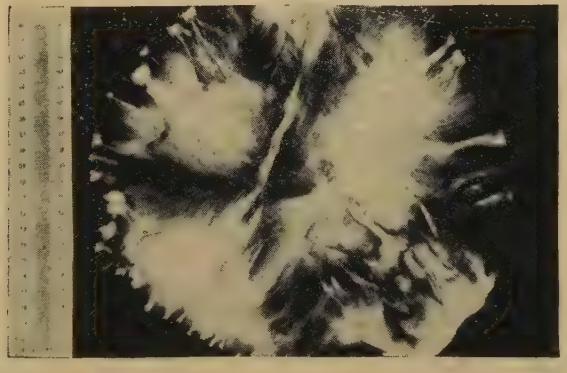


Abb. 4

Vorgang in feinere Details hinein zu verfolgen, was durch Verwendung stärkerer Mikro-Objektive ohne Schwierigkeiten gelingt.

Die Abbildungen 5 bis 7 zeigen eine Stelle am Rande des Präparats bei steigender Vergrößerung. Es ist interessant festzustellen, daß sich der Kautschuk dieser Probe, im anvulkanisierten Zustand, als ein Gefüge von ganz feinen Adern vulkanisierten Kautschuks im nicht vulkanisierten Material herausstellt. Bei steigender Vergrößerung werden immer feinere Verästelungen sichtbar, welche alle in ein und dasselbe Zentrum einmünden. Diese Bilder legen die Vermutung nahe, daß dieses Zentrum der Ausgangspunkt für die Reaktion an dieser Stelle des Präparats gewesen ist.

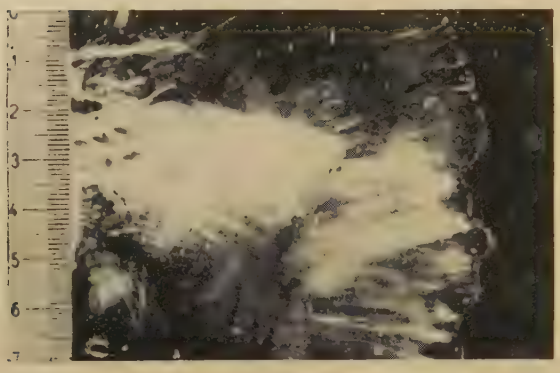


Abb. 5

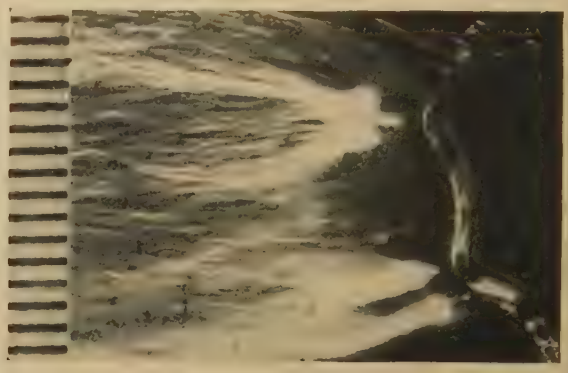


Abb. 6

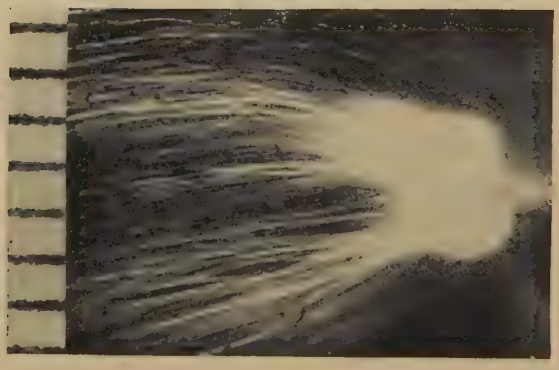


Abb. 7

Abb. 8

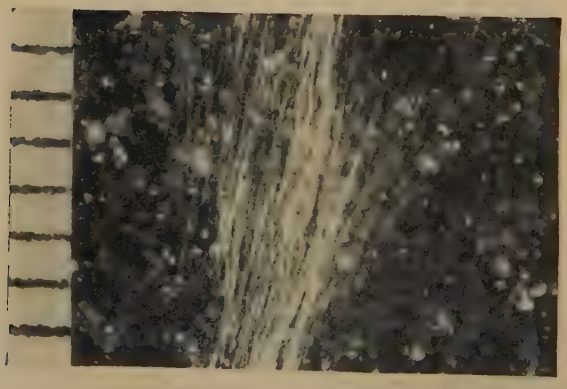


Abb. 9

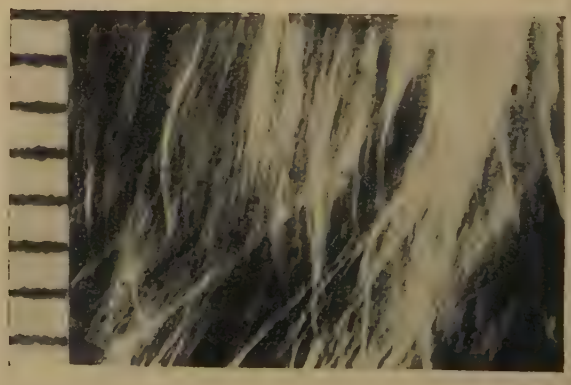


Abb. 10

Abb.	Mischung	Vulkanisationszeit-Temp.	Objektiv	Okular
1	B	2½ Std. - 60 Grad C.	Leitz P 1	10
2	B	4 „ 60 „	„ P 1	10
3	B	6 „ 60 „	„ P 1	10
4	B	9 „ 60 „	„ P 1	10
5	B	9 „ 60 „	„ P 3	10
6	B	9 „ 60 „	„ P 6 L	10
7	B	9 „ 60 „	„ P 1/12 Fl	10
8	B	2½ „ 60 „	„ P 1/12 Fl	10
9	B	4 „ 60 „	„ P 1/12 Fl	10
10	A	48 „ 60 „	„ P 1/12 Fl	10

Mischung	A	B
Naturkautschuk	100	100 Gewichtsteile
Vulkacit Mercapto	1	1 „
Vulkacit D	1	1 „
Zinkweiß	—	0,4 „
Schwefel	2	2 „

Sämtliche Aufnahmen wurden mit einem Polarisationsmikroskop (E. Leitz, Wetzlar) bei gekreuzter Stellung der Nicolschen Prismen vorgenommen. Leica — Mikronsatz. An der linken Seite der Bilder wurde ein Bild des unter gleichen Bedingungen aufgenommenen und vergrößerten Objektmikrometers angefügt. Der Strichabstand jedes einzelnen Striches beträgt 1/100 Millimeter.

Die Abbildungen 8 bis 10 zeigen feinste Details in verschiedenen Stadien der Vulkanisation, unter Anwendung höchster Vergrößerungen. Der Weiterverfolgung in immer feinere Einzelheiten ist hier durch die Auflösbarkeitsgrenze der stärksten Mikro-Objektive eine Grenze gesetzt. Immerhin bleibt bemerkenswert, daß man mit diesem Verfahren die Spuren einer makromolekularen Vernetzungsreaktion direkt sichtbar machen kann, welche für gewöhnlich lediglich durch ihre Wirkung auf veränderte physikalische und chemische Eigenschaften im Material nachgewiesen wird. Man darf aber bei der Beurteilung dieser Aufnahmen niemals vergessen, daß man die erwähnten Spuren der Reaktion, die feinsten Adern vulkanisierten Kautschuks, erst nach einer beträchtlichen vorangegangenen Deformation des Materials sieht, daß die Ausrichtung der Adern eine Folge dieser Deformation ist, und keinen Rückschluß auf die ursprüngliche Richtung der Reaktion zuläßt.

Der Verfasser hat eine beschränkte Anzahl verschiedener Vulkanisationsbeschleuniger auf diese Weise untersucht und festgestellt, daß zwar die Vulkanisationszeiten und Temperaturen beträchtlich schwanken, das optische Bild hingegen meistens sehr ähnlich aussieht.

Zusammenfassung

Es wurde geschildert, wie man unter Beachtung ganz bestimmter Voraussetzungen hinsichtlich Plastizität und Homogenität der Versuchsmischung den Verlauf der Vulkanisationsreaktion im Kautschuk auf Grund der Dehnungsdoppelbrechung im Polarisations-Mikroskop sichtbar machen kann. Die Reaktion geht offenbar in der Form vor sich, daß sich zunächst von Reaktionskeimen ausgehend, feine Adern von vulkanisiertem Kautschuk bilden, welche sich bei fortschreitender Reaktion zu einem immer enger werdenden System verdichten.

Aus dem Massachusetts Institute of Technology; Cambridge, Massachusetts, USA.

Penicillin — ein kolloider Elektrolyt*)

Von Ernst A. Hauser

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 15. 11. 1948)

Einleitung

Wir verdanken dem griechischen Philosophen Thucydides (471—399 v. Chr.) folgende Bemerkung: „Im Einklang mit der menschlichen Natur werden sich Ereignisse in späteren Zeiten wiederholen — wenn auch nicht ganz gleich, so doch sehr ähnlich."

Ich habe dieses Zitat gewählt, weil es den gegenwärtigen Zustand der Literatur über Penicillin besser, als ich es könnte, charakterisiert.

Vor ungefähr dreißig Jahren berichtete McBain[10]), daß Salze höherer Fettsäuren — Seifen — sich in starker Verdünnung wie gewöhnliche Elektrolyte benehmen, in stärkeren Konzentrationen aber kolloide Eigenschaften immer mehr in den Vordergrund treten lassen. Dies war der Grund, die Bezeichnung „kolloider Elektrolyt" einzuführen. Als er im Jahre 1925 einen zusammenfassenden Bericht über seine Forschungen dem „Colloid Committee for the Advancement of Science" in London gab, bezeichnete der Vorsitzende dies als Unsinn.

*) Dieser Artikel beruht auf einem von mir anläßlich der 114. Tagung der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft am 13. September 1948 in Portland, Oregon, gehaltenen Vortrage. Auf mein Ansuchen erhielt ich die Genehmigung zur Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift. (EAH).

Während des im Juni 1948 abgehaltenen Colloid Symposium der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft wurde in einem Vortrag[7]) Penicillin auch als kolloider Elektrolyt klassifiziert. Aus der sich daran anschließenden Diskussion und aus einigen seither erschienenen Veröffentlichungen[9]) geht klar hervor, daß auch in diesem Fall dieselbe Auffassung wie seinerzeit in London besteht.

Die Antwort auf die Frage, ob man Penicillin als Kolloid oder Elektrolyten im landläufigen Sinn bezeichnen soll, ist nicht nur von wissenschaftlichem Interesse, sondern könnte für die Erklärung seiner Wirkung von größter Bedeutung sein. Es erscheint daher nur angebracht, dieses Problem ganz objektiv zu studieren.

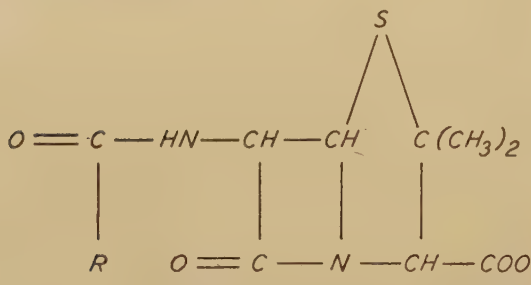


Abb. 1 Grundlegende Formel für Salze der Penicillin-Säure

Chemische und physikalische Faktoren

Von den chemischen Formeln, die bisher für fabrikatorisch hergestellte Penicillinpräparate in Vorschlag gebracht worden sind, ist wohl die in Abb. 1 wiedergegebene die bevorzugte. Die derzeit erhältlichen Präparate unterscheiden sich nur in der Formulierung der R-Kette (Tafel I). Das H^+-Ion der Hydroxylgruppe des Säureradikals ist mit Kationen, wie Natrium oder Kalzium, zur Bildung von Salzen austauschbar.

TABELLE I

Penicillin	R
F	$CH_3\ CH_2\ CH = CH - CH_2 -$
G	$C_6H_5\ CH_2 -$
X	$p - HOC_6H_4\ CH_2 -$
Dihydro-F	$CH_3\ CH_2\ CH_2\ CH_2\ CH_2$
K	$CH_3\ CH_2\ CH_2\ CH_2\ CH_2\ CH_2\ CH_2 -$

Molekulargewichte sind sowohl auf Grund der Gleichung von Einstein-Stockes durch Bestimmung der Diffusionskonstante[7]) als auch durch Messung der Gefrierpunktserniedrigung von Penicillinlösungen ermittelt worden. Die so erhaltenen Molekulargewichte schwankten zwischen 312 und 490. Leitfähigkeitsmessungen wässriger Lösungen von Natriumbenzylpenicillat (Penicillin G) niedriger Konzentration sind auch vorgenommen worden[9]) [16]).

Auf Grund aller dieser Ergebnisse wurde der Schluß gezogen, daß Penicillin-Salze in Lösung sich bezüglich ihrer Dissoziation wie gewöhnliche Elektrolyte verhalten. Die mit Natriumsalzen erzielten Resultate standen in Einklang mit denen, die man von einem Elektrolyten der 1:1 Valenz-Type erwarten sollte, obwohl Abweichungen, beruhend auf der Größe der Ionen und auf gegenseitiger Beeinflussung, als Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen sind[15]).

Medizinische Faktoren

Vor einigen Jahren versuchte man festzustellen, ob man durch Beobachtungen des elektrokinetischen Potentials von Bakterien, denen bakteriostatische Substanzen zugefügt wurden, etwas Licht auf die Ursache ihrer Wirkung werfen könnte[3]). Obwohl eine bemerkenswerte Veränderung im Potential der Bakterien nach einem solchen Zusatz festgestellt werden konnte, nahm man an, daß dies nicht auf einer Adsorption des bakteriostatischen Stoffes an der Oberfläche des Bakteriums beruhen kann. Diese Auffassung versuchte man damit zu stützen, daß das elektrokinetische Potential von Quarzteilchen, denen dieselben Chemikalien zugesetzt waren, nicht beeinflußt wurde.

Vor kurzem wurde festgestellt, daß der Zusatz von Penicillin eine Aenderung in der elektrostatischen Ladung von Bakterien herbeiführt, doch wurden daraus keine weiteren Schlußfolgerungen gezogen[4]). Es ist auch berichtet worden, daß die antibiotische Aktivität von Natrium-Penicillin ganz erheblich erhöht werden kann, wenn man ganz kleine Mengen Kobaltchlorid zu einer Lösung zusetzt[18]).

Kolloidchemische Faktoren

Wenn man diese Resultate von einem kolloidchemischen Standpunkt aus betrachtet, muß man zugeben, daß sie nicht als eindeutige Beweise dafür gelten können, daß Penicillin in Lösung sich wie ein echter Elektrolyt verhält. Es erscheint deshalb angebracht, einige der kolloiden Eigenschaften des Penicillins einmal einer logischen Kritik zu unterziehen.

Selbst stark verdünnte Lösungen von reinem Penicillin G zeigen im Ultramikroskop

einen Faraday-Tyndall-Kegel[9]), der um so stärker wird, je höher die Konzentration der Lösung steigt, oder wenn die Temperatur erniedrigt wird. Wenn man zu einem ccm einer Natrium-Penicillin-G-Lösung mit 15 000 Einheiten 0,2 mg $CoCl_2$ zusetzt, steigt die Zahl der im Ultramikroskop sichtbaren Teilchen merklich an. Man erreicht dasselbe, wenn man Aluminium- oder Thoriumsalze zusetzt. Wenn die Lösung ultrazentrifugiert wird, bilden sich zwei Schichten. Die eine zeigt im Ultramikroskop eine hohe Konzentration deutlich erkennbarer, anisometrischer Teilchen, während die andere im besten Fall einen bläulichen Lichtkegel gibt. Mikroanalysen der zwei Fraktionen ergaben, daß die ausgesprochen kolloide Lösung fast die ganze Menge des zugesetzten mehrwertigen Kations enthält, während die optisch klare Schicht Natrium- und Kalzium-Ionen in Lösung hatte. Die quantitative Analyse beider Fraktionen ergab, daß die im Dispersionsmittel gefundene Menge der Natrium-Ionen genau mit dem Verhältnis 3:1 für die Menge zugesetzten Kobalts oder Aluminiums und 4:1 für die der Thorium-Ionen übereinstimmt. Ein Ionenaustausch hat stattgefunden, welcher infolge der weniger starken Hydratation der mehrwertigen Kationen die Bildung einer viel größeren Anzahl von Penicillinmizellen verursachte.

Elektrophoretische Untersuchungen ergaben, daß die kolloiden Mizellen von Natrium- und Kobalt-Penicillin zur Anode, die Ultramikronen von Aluminium- und Thorium-Penicillin zur Kathode wandern. Dies deutet auf Ladungsumstellung hin. Die Ergebnisse von Leitfähigkeitsmessungen lassen auch darauf schließen, daß Lösungen von Penicillinsalzen als kolloide Sole bezeichnet werden müssen.

Oberflächenspannungsmessungen solcher Sole zeigten nicht nur, daß sie kapillaraktiv sind, sondern daß sie als kolloide Elektrolyte bezeichnet werden müssen, da die Oberflächenspannung-Konzentrations-Kurve das für solche Substanzen charakteristische Minimum aufweist (Abb. 2) [7] [12]).

Wenn man zu einer Lösung von 15 000 Einheiten von kristallisiertem Natrium-Penicillin G soviel $CoCl_2$ zusetzt, daß dessen Konzentration im Endprodukt 0,2% entspricht, ändert sich die Oberflächenspannung nicht. Während aber eine Erhöhung der Konzentration des Penicillin-Salzes einen Anstieg in der Oberflächenspannung bedingt[7]), zeigt das Kobaltpenicillin einen weiteren Abfall

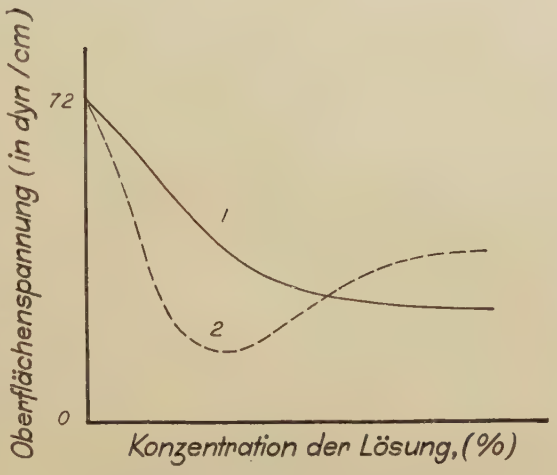


Abb. 2 Oberflächenspannung / Konzentrations-Kurven kapillaraktiver Substanzen
1. Normal
2. Kolloide Elektrolyte

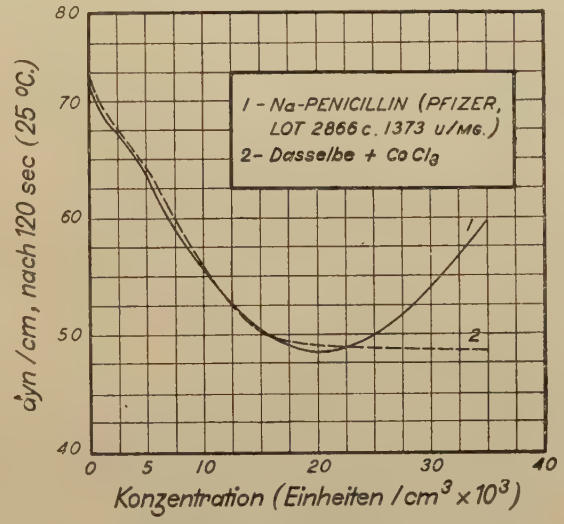


Abb. 3 Oberflächenspannung / Konzentrations-Kurven von Natrium-Penicillin mit und ohne Zusatz von Kobaltchlorid

(Abb. 3). Kurve 2 entspricht dem Gibbsschen Gesetz, nach dem positive Adsorption des Gelösten erfolgen muß. Die beste Erklärung für Kurve 1 ist, daß der Anstieg der Oberflächenspannung mit zunehmender Konzentration darauf beruht, daß Natrium-Penicillin nicht völlig dissoziiert ist, und daß die Dissoziation mit steigender Konzentration abnimmt[11]).

Antibiotische Faktoren

Auf Grund all dieser Feststellungen erschien die Annahme berechtigt, daß die antibiotische Wirkung auf Adsorption der Penicillin-Mizellen an der Oberfläche der Bak-

terien beruht. Dies stimmt auch mit der kürzlich berichteten Beobachtung überein, daß Penicillin die elektrostatische Ladung gewisser Bakterien ändert, was durch Bestimmungen des elektrokinetischen Potentials festgestellt wurde[4]). Dies ist ein weiterer Beweis für die den Kolloidchemikern bekannte Tatsache, daß Bakterien Kationenaustausch hervorrufen[15]). Die antibiotische Wirkung von Penicillin ist daher mit der oberflächenaktiver Kationen vergleichbar[15]).

Daß Penicillin tatsächlich an der Oberfläche der Bakterienzelle adsorbiert ist, konnte vor kurzem durch Anwendung eines Ultraviolett-Mikroskopes bewiesen werden. Bakterien, denen Penicillin in Lösung zugesetzt wurde, zeigten eine fluoreszierende Oberfläche. Gleichzeitig nahm die Intensität der Fluoreszenz des Dispersionsmittels ab.

Obwohl dieser Beitrag auf Penicillin beschränkt ist, möchte ich noch auf eine ganz kürzlich gemachte Feststellung hinweisen, da sie die Bedeutung der Kolloidchemie für dieses Gebiet der medizinischen Wissenschaft besonders klar vor Augen führt.

Lösungen von reinen Streptomycin-Kalziumchlorid-Komplexen zeigen keine Erniedrigung der Oberflächenspannung, obwohl ultramikroskopische Studien bewiesen haben, daß auch sie kolloide Sole sind. Dies dürfte damit zusammenhängen, daß das Kalzium-Ion zweiwertig und nur wenig hydratisiert ist[6]). Durch Kupplung von Streptomycin mit einer kapillaraktiven Substanz konnte die antituberkulose Aktivität über tausendfach erhöht werden[5]).

Schluß

Wir haben jetzt genügend Hinweise für die Auffassung, daß die antibiotische Aktivität von Penicillin auf seinen kolloiden Eigenschaften beruht. Es erscheint daher nur logisch, anzunehmen, daß die größte Wirksamkeit nur erzielt werden kann, wenn man ermitteln könnte, wie die stärkste Adsorption zu erzielen wäre[2]), und wenn man Probleme, die sich auf die Wirkung von antibiotischen Mitteln beziehen, mehr als bisher vom kolloidchemischen Standpunkt betrachtete. Darauf aufbauend ist wohl anzunehmen, daß viel stärkere antibiotische Mittel und von spezifischerer Aktivität als die jetzt erhältlichen durch Synthese kapillaraktiver kolloider Elektrolyte hergestellt werden könnten.

Zusammenfassung

1. Es wird auf die Aehnlichkeit von Penicillin und Seifen vom kolloidchemischen Standpunkt aus hingewiesen, und es werden Gründe für seine Klassifizierung als kolloider Elektrolyt gegeben.

2. Die Ergebnisse rein chemischer und physikalischer Forschung bezüglich der chemischen Formel für Penicillin werden kurz besprochen.

3. Es wird auf Ergebnisse medizinischer Forschung, wie die antibiotische Aktivität von Penicillin erhöht werden kann, und wie es wirkt, hingewiesen.

4. Die kolloidchemischen Eigenschaften von Penicillin-Solen, wie Oberflächenspannung, elektrische Ladung, Ionenaustausch und Adsorption werden eingehend besprochen.

5. Es wird, unter Hinweis auf die erhöhte Wirksamkeit von Streptomycin in Anwesenheit kapillaraktiver Chemikalien, auf die Bedeutung der Kolloidchemie für das Gebiet der Antibiotica hingewiesen.

Schrifttum

[1]) Chain, E.: Endeavour, **7**, 83 (1948).

[2]) Davis, H. L., Bloch, A. und Stonehill, A.: Bull. Nat. Form. Com., **16**, 69 (1948).

[3]) Dorfman, W. A.: Nature, **153**, 169 (1944).

[4]) Dufrenoy, J. und Pratt, R.: Nature, **160**, 819 (1948).

[5]) Eiseman, B.: J. exper. Med., **88**, 189 (1948).

[6]) Hauser, E. A., Phillips, R. G. und Phillips, J. W.: Science, **106**, 616 (1947).

[7]) Hauser, E. A., Phillips, R. G., Phillips, J. W. und Vavruch, I.: J. Phys. and Coll. Chem., (im Druck).

[8]) Klenow, H.: Acta chem. scand., **1**, 328 (1947).

[9]) Kumler, W. D. und Alpen, E. L.: Science, **107**, 567 (1948).

[10]) McBain, J. W., et al.: J. chem. Soc., **113**, 825 (1918).

[11]) McBain, J. W. in Jerome Alexander „Colloid Chemistry", **5**, 103 (New York 1944).

[12]) McBain, J. W., Ford, T. F. und Wilson, D. A.: Kolloid-Z. **78**, 1 (1937).

[13]) Pratt, R., Dufrenoy, J. und Strait, G. A.: J. Bact., **55**, 75 (1948).

[14]) Regna, P.: Chem. and Ind. (London 1948) No. 18, 275; No. 19, 295.

[15]) Valko, E. I. und DuBois, A. S.: J. Bact., **47**, 15 (1944).

[16]) Woodbury, D. T. und Rosenblum, C.: J. biol. Chemistry, **171**, 44 (1947).

Neue Methoden bei der Untersuchung der Proteine und der Wärmewirkung auf dieselben

Von W. W. Lepeschkin (Bethesda, Maryland USA.)

(Eingegangen am 22. September 1944)

1. In meinen früheren Arbeiten[1]) wurde gezeigt, daß die Messung der longitudinalen Streuung ultraroter Strahlen in Proteinlösungen uns einen Aufschluß über das Molekulargewicht der Proteine zu geben vermag. Die Anwendung dieser Methode auf die Untersuchung der Wärmewirkung auf Eialbumin und Gelatine[2]) gestattete, die Veränderungen der Proteinmoleküle unter der Einwirkung der Kälte und Wärme festzustellen. Während eine mäßige Erwärmung eine Polymerisation der Albuminmoleküle hervorrief, verursachte sie einen Zerfall der Gelatinemoleküle, die erst bei höherer Temperatur zur Polymerisation fähig sind. Niedrige Temperatur rief ebenfalls eine Polymerisation der Albuminmoleküle hervor, ließ aber die Gelatinmoleküle unverändert. Bei beiden Proteinen verursachte also eine Temperaturerhöhung zuerst einen Zerfall und im weiteren eine Polymerisation der Moleküle, aber bei verschiedenen Temperaturen in verschiedenen Proteinen. Gelatine zeichnet sich noch dadurch aus, daß sie fadenförmige molekulare Aggregate bildet, die bei höheren Temperaturen zerfallen und unter 25° C so reichlich werden, daß sie sich verflechten, verwachsen und die bekannte gallertartige Erstarrung der Gelatinelösungen verursachen. Bei 60 bis 70° C beginnen die polymerisierten Albuminmoleküle wieder zu zerfallen, weil die Denaturierung einsetzt, die von einer Hydrolyse begleitet wird[3]). Daß die Albuminmoleküle beim mäßigen Erwärmen polymerisieren, während die Gelatinemoleküle dabei zerfallen, hat auch Jirgensons[4]) mittels seiner Methode der Titration mit Azeton gefunden. Außer diesen zwei Methoden habe ich in meinen letzten Untersuchungen über die Wärmewirkung auf Proteine noch die Titration mit gesättigter Ammoniumsulfatlösung und einer 4proz. Lösung von Sulfosalizylsäure und die Methode der Hitzekoagulation bei konstanter Temperatur verwendet. Die letztere Methode und die Methode der longitudinalen Streuung wurden in dieser Arbeit zur Erklärung der Vorgänge, die bei der Hitzedenaturierung stattfinden, verwendet. Als Versuchsmaterial diente diesmal Menschenserum.

2. Um die Veränderungen des mittleren Molekulargewichts der Serumproteine[5]) bei der Erhitzung nach der Methode der longitudinalen Streuung ultraroter Strahlen zu beobachten, mußte die Vergleichsmethode zur Ausschließung der Tyndall-Streuung verwendet werden, weil die Serumtrübung sich durch Filtrieren und Zentrifugieren nicht beseitigen ließ[6]). Als Vergleichssuspension diente eine frisch zubereitete Suspension von essigsaurem Cholesterin (vgl. die Herstellung in der eben zitierten Arbeit). Da das Molekulargewicht der Proteine vom p_H der Lösung abhängig ist, wurde die longitudinale Streuung nach dem Zusatz von zwei Prozenten KH_2PO_4 bestimmt. Einige Serumportionen wurden ohne Zusatz dieses Puffers zwei Minuten erhitzt und abgekühlt, und dieser erst vor der Bestimmung der Streuung zugesetzt, andere Portionen wurden aber in Anwesenheit des Puffers in derselben Zeit erhitzt und abgekühlt. Ohne Zusatz desselben war das p_H des Serums 7,8, nach dem Zusatz 6,3. Die Bestimmung der Streuung fand bei 22° statt. Die Resultate der Streuungsmessung (Lichtfilter RG 5, $a = 3$, Schichtdicke 10 mm, Expositionszeit 80 Sek.) sind in Tabelle I angegeben. Bei der Berechnung der longitudinalen Streuung wurde die Adsorption und Reflexion der Strahlen berücksichtigt.

Aus Tabelle I ist zu ersehen, daß bei den Temperaturen höher als 55° die Moleküle der Serumproteine irreversibel zerfallen.

3. Die Titration mit Azeton nach Jirgensons kann uns auch einen Aufschluß über die Veränderungen des mittleren Molekulargewichts der Serumproteine bei verschiedenen Temperaturen geben. Mittels einer Mikrobürette wurde das Volumen des Azetons ermittelt, das notwendig war, um in 2 ccm Serum die erste Trübung hervorzurufen, wobei zum Vergleich 2 ccm des Serums diente, das bis zu gleicher Temperatur erhitzt war, aber ohne Azeton. Die Verdünnung des Serums mit Wasser vergrößerte das Azetonvolumen folgendermaßen: Es war für unver-

[1]) Lepeschkin, Biochem. Z. **309**, 254 (1941); Kolloid-Z. **105**, 144, 205 (1943).

[2]) Lepeschkin, Biochem. Z. **314**, 135 (1943).

[3]) Lepeschkin, Biochemical J. **16**, 678 (1922); Kolloid.-Z. **31**, 342 (1922); **32**, 168 (1923).

[4]) Jirgensons, Kolloid-Z. **98**, 70 (1942).

[5]) Vgl. Lepeschkin, Biochem. Z. **318**, 18 (1948).

[6]) Lepeschkin, Kolloid-Z. **110**, 89 (1948).

Tabelle I. B ist die Breite und F die Fläche (mm^2) der Streuungshalbkreise ($F = 0{,}39\,B^2 + 14$)

Erhitzt mit oder ohne Puffer? Bei welcher Temperatur?	Gesamtstreuung		Tyndall-Streuung		Longitudinale Streuung	Relatives Molekulargewicht (ungefähr)
	B	F	B	F		
Nicht erhitzt	28	320	24	238	95	1
Mit Puffer bei 56°	26,5	290	23	220	81	0,4
61°	26	277	23	220	65	0,4
66°	29	342	26,5	290	60	0,4
Ohne Puffer bei 56°	27	298	24	238	69	0,4
61°	26,5	290	24	238	60	0,4
66°	27	298	24,5	248	59	0,4

dünntes Serum 0,61 ccm, für doppelt verdünntes: 0,68, für viermal verdünntes: 0,87, für achtmal verdünntes: 0,96 und für 26mal verdünntes: 1,22 ccm (alles bei 22° C). Der Zusatz des Azetatpuffers veränderte das Azetonvolumen kaum. Nach diesem Zusatz bei verschiedenem p_H wurden die folgenden Azetonvolumina (ccm) erhalten:

p_H =	8,15	6,92	6,02	5,50	5,04	4,8	4,5	4,0
Azeton-volum.	0,65	0,52	0,49	0,38	0,30	0,25	0,39	0,38

Die bei verschiedenem p_H gefundenen Azetonvolumina zeigen wahrscheinlich, wie in meiner früheren Arbeit (Biochem. Z. **309**) die veränderte longitudinale Streuung in Eialbuminlösungen, daß das Molekulargewicht der Serumproteine in der Nähe des isoelektrischen Punkts (Serumalbumin hat ihn bei $p_H = 4{,}8$, Globuline bei $p_H = 5{,}2$) am größten ist. Die von Jirgensons für Eialbumin gefundenen Werte[7]) sind ebenfalls in diesem Sinne zu deuten, obwohl dieses Resultat zuerst dem von Svedberg, Nichols und Sjögren[8]) zu widersprechen scheint. In Wirklichkeit haben aber die genannten Forscher nur das Teilchengewicht, aber nicht das Molekulargewicht bestimmt. Proteinmoleküle sind mit Wassermolekülen beladen, die sie auch in ihrem Inneren enthalten, so daß Proteinteilchen schwerer als Moleküle sind. Die Hydratation im IEP ist am kleinsten, die Moleküle sind aber am größten. Es ist also nicht zu verwundern, daß die genannten Forscher an beiden Seiten des IEP die Zonen finden, wo das Teilchengewicht ungefähr gleich ist.

Die Titration mit Azeton bei verschiedenen Temperaturen ergab in Uebereinstimmung mit Jirgensons und meinen früheren Versuchen an Eialbumin (loc. cit.), daß das mittlere Molekulargewicht der Serumproteine bei der Temperaturzunahme bis 22° reversibel abnimmt, bei der weiteren Temperaturzunahme aber zunimmt. Wie die Bestimmung der longitudinalen Streuung zeigte auch Azetontitration, daß bei 56° und noch mehr bei 70° ein irreversibler Zerfall der Moleküle eintritt, der einer bei der Hitzedenaturierung stattfindenden Hydrolyse zuzuschreiben ist. Um diese Wirkung durch die Titration mit Azeton festzustellen, muß man das bis zur genannten Temperatur erhitzte Serum wieder bis 22° abkühlen und erst dann titrieren. Wird aber das bis 50° und 70° erwärmte Serum titriert, so tritt die Trübung, wie Jirgensons bemerkt, schon bei Zugabe einiger Tropfen des Azetons ein. Azeton beschleunigt nämlich die Hitzedenaturierung außerordentlich stark, so daß sie schon bei 50° in wenigen Sekunden stattfindet[9]). Alle Temperaturwirkungen, die von keiner Denaturierung begleitet werden, sind im Falle des Serums reversibel, wie es aus der folgenden Zusammenstellung zu ersehen ist:

Temp.	2°	10°	18°	22°	30°	40°	50°	60° bis 70°
Azeton-volum., ccm	0,30	0,43	0,58	0,60	0,53,	0,30,	0,04	1 Tropfen
15 Min. n. d. Abkühlung (22°)	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,65 bis 0,76

Ueber die Geschwindigkeit der Herstellung des früheren Wertes des Molekulargewichts (offenbar infolge der Molekularbewegung) nach der Erwärmung und Abkühlung gibt der folgende Versuch eine Vorstellung: Das Serum wurde bei 41° während $1^1/_2$ Min. erwärmt, dann rasch bis 22° abgekühlt. In 2 Min. war das Azetonvolumen

[7]) Jirgensons, Biochem. Z. **311**, 332 (1942).
[8]) The Svedberg und Nichols, J. Amer. chem. Soc. **48**, 3081 (1926); Nichols, ebenda **52**, 5176 (1930); Sjögren, ebenda **52**, 5187 (1930).
[9]) Azeton wirkt wie Alkohol, vgl. Lepeschkin, Kolloid-Z. **32**, 100 (1923); **39**, 41 (1926).

statt 0,30 schon 0,40, in 4 Min. 0,45 und in 5 Min. 0,62.

4. Um zu entscheiden, welche strukturellen Veränderungen bei Wärmepolymerisation und Depolymerisation im Proteinmolekül stattfinden, wurden die anderen in Abschnitt 1 genannten Methoden angewandt. Gesättigtes Ammoniumsulfat nimmt Wasser von Proteinteilchen ab, die, beraubt von ihren Wasserhüllen, leicht einander anziehen und sich absetzen. Je stärker die Wassermoleküle durch Proteinteilchen zurückgehalten werden, desto mehr Ammoniumsulfatlösung muß offenbar zugesetzt werden. Zuerst wurde untersucht, wie die Entwässerung der Teilchen vom p_H der Lösung abhängt. Zu 5 ccm Serum mit verschiedenem p_H wurde gesättigte Ammoniumsulfatlösung aus einer Mikrobürette bis zum Eintritt der ersten Trübung zugesetzt. Das dazu nötige Volumen dieser Lösung war das folgende:

p_H =	8,12	6,50	5,50	4,94	4,36	2,8
Volumen der Lösung (ccm)	1,64	1,78	1,43	0,93	0,77	0,66

Aus den angeführten Zahlen, die mit den Angaben von Csapo und Klobusitzky übereinstimmen[10]), können wir schließen, daß nicht nur der isoelektrische Punkt der Lösung, sondern auch eine starke saure oder alkalische Reaktion die Abschwächung der Kraft bedingen, mit der Wassermoleküle durch Proteinmoleküle zurückgehalten werden. Dies bezieht sich selbstverständlich vor allem auf das Euglobulin, das vor anderen Serumproteinen ausfällt; das gleiche gilt aber auch für Serumalbumin. In der Tat ist schon lange bekannt, daß bei 42proz. Sättigung des Ammoniumsulfats und $p_H = 3,8$ alle Serumproteine ausfallen, während bei derselben Sättigung und $p_H = 4,4$ nur 46 Proz. Proteine ausfallen[11]).

Was nun die Wärmewirkung anlangt, so ergab die Titration bei verschiedenen Temperaturen (18—55°) gleiche Werte. Da Wasser durch hydrophile Gruppen gehalten wird, so ist anzunehmen, daß die beim Erwärmen beobachtete Polymerisation der Proteinmoleküle nicht auf Kosten der hydrophilen Gruppen stattfindet. Mehr wahrscheinlich ist eine Salzkoppelung der Moleküle (—$COOHNH_2$—). Bei höheren Temperaturen setzt aber die Denaturierung ein, die mit einer Hydrolyse*) und irreversibler Vermehrung der hydrophilen Gruppen im Proteinmolekül anfängt, so daß sie Wassermoleküle kräftiger anziehen als vor der Hydrolyse und das Volumen des Desolvators, das eine merkliche Trübung hervorruft, zunimmt. Nachdem aber die Denaturierung stattgefunden hat, entstehen halbhydrophobe Teilchen, die sich bei kleineren Konzentrationen des Desolvators absetzen, wie aus der folgenden Zusammenstellung zu ersehen ist. Nach der Erwärmung des Serums (5 ccm) bis zu angegebener Temperatur wurde es bis 22° abgekühlt und titriert. V ist das Volumen der gesättigten Lösung des Ammoniumsulfats, das die erste Trübung im Serum hervorrief:

$t°$	25°	35°	47°	57°	62°	67°	72°
V	1,64	1,62	1,63	1,70	1,81	1,56	1,00

5. Wir wenden uns der Titration mit 4proz. Sulfosalizylsäure zu. Diese Säure verbindet sich mit gewissen Gruppen der Proteinmoleküle. Je zahlreicher diese Gruppen, desto mehr sulfosalizylsaures Protein entsteht bei einer bestimmten Konzentration der Sulfosalizylsäure in der Lösung, vorausgesetzt, daß das p_H der Lösung gleich bleibt und eine desto kleinere Menge dieser Säure genügt, um die erste Trübung im Serum hervorzurufen. Eine anfängliche Hydrolyse der Proteine dürfte die mit der Säure reagierenden Gruppen vermehren und also das Volumen der bis zur ersten Trübung zugesetzten Sulfosalizylsäure vermindern. Die Bestimmung dieses Volumens bei verschiedenen Temperaturen von 20° bis 55° ergab keine Veränderung seiner Werte. Bei höheren Temperaturen wurde aber in der Tat eine irreversible Verkleinerung dieses Volumens beobachtet, wie die folgende Zusammenstellung zeigt. In den betreffenden Versuchen wurde 1 ccm Serum mit 10 ccm Wasser gemischt und dem Gemisch 2 Tropfen 10proz. Salzsäure zugesetzt. Das Gemisch wurde bis zu angegebener Temperatur erwärmt (eine halbe Min.) und abgekühlt. V ist das Volumen der Sulfosalizilsäure, die die erste Vergrößerung der Trübung hervorrief.

Temperatur	41°	55°	62°	65°
V	1,35	1,30	1,20	0,90

6. Die letzte Methode, die uns gestattet, die Wärmewirkung zu beobachten, ist die Hitzekoagulation bei konstanter Temperatur. Eine Küvette, die aus Deckgläschen gemacht

[10]) Csapo und Klobusitzky, Biochem. Z. **151**, 90 (1924).

[11]) Vgl. Spiegel-Adolf, Die Globuline (Dresden 1930).

*) Diese Hydrolyse scheint nicht die Polypeptidkette, sondern andere Gruppen der Proteine anzugreifen. (Lewes, P. S., Biochem. J. **21**, 46 (1927); Booth, N., Biochem. J. **24**, 158 (1930).

Tabelle II. Denaturierungszeit in Sekunden (Mittel aus einigen Bestimmungen)

Ist der Puffer (KH_2PO_4) vor oder nach der Erhitzung zugesetzt?	Denaturierungs-temperatur	vorher nicht erhitzt	Temperatur bei der das Serum vorher erhitzt war: 56°	61°	66°
Vor, $p_H = 6{,}2$	69,4°	226	230	224	205
	71,2°	86	94	110	95
Temperaturkoeffizient Q_{10}		214	145	50	72
Nach, p_H beim vorherigen Erhitzen 7,9 . . . bei der Bestimmung der Denaturierungszeit $p_H = 6{,}2$	69,4°	—	274	343	1048
	71,2°	—	100	180	498
Temperaturkoeffizient Q_{10}		—	269	36	32

war (18 x 18 x 1,5 mm), wurde mit Serum gefüllt, und die Küvette ins Wasser eines Thermostatbades getaucht, in dem die Temperatur während des Versuchs nicht mehr als um 0,03° schwankte. Das Serum wurde durch eine Glaswand des Thermostaten beobachtet und seine Trübung mit der eines Mattglases verglichen. Die Zeit wurde notiert, die nötig war, um im Serum eine der Trübung des Mattglases gleiche Trübung hervorzurufen[12]). Diese Methode zeigte, daß die anfängliche Hydrolyse und die spätere Veränderung der Molekülstruktur bei der Hitzedenaturierung zwei unabhängige Prozesse sind, und daß die Hydrolyse, die bei alkalischer Reaktion ohne Pufferzusatz stattfindet, von einer Strukturänderung begleitet wird, die die spätere Phase der Denaturierung verlangsamt, während die Hydrolyse bei saurer Reaktion (Zusatz von 2 Proz. KH_2PO_4) ihre Geschwindigkeit beinahe nicht beeinflußt.

Einem Teil des Serums wurde der Phosphatpuffer zugesetzt; das p_H dieses Teils war 6,2. Der andere Teil desselben Serums, der keinen Puffer enthielt, hatte $p_H = 7{,}9$. Aus beiden Teilen wurden Portionen genommen und bei einer der angegebenen Temperaturen während 1 Min. erhitzt und abgekühlt. Den Portionen, die noch keinen Puffer enthielten, wurde dieser erst jetzt zugesetzt, so daß alle Portionen das p_H 6,2 hatten. Nun wurde die Zeit des Eintritts der Trübung in allen Portionen bei 69,4° und 71,2° bestimmt. Die Resultate sind in Tabelle II angegeben.

Aus Tabelle II ist zu ersehen, daß durch die Erhitzung mit Phosphatpuffer (d. h. bei $p_H = 6{,}2$) sogar bis 66° die Geschwindigkeit der nachherigen Denaturierung nur wenig beeinflußt wird. Die Verkleinerung der Temperaturkoeffizienten nach der Erhitzung zeigt aber, daß Proteinmoleküle verändert waren, d. h. die anfängliche Hydrolyse, die bei der Erhitzung bei 56° bis 66° stattfand, auch die Struktur der Moleküle veränderte. Nach der Erhitzung bei $p_H = 7{,}9$ bis zu denselben Temperaturen führte die anfängliche Hydrolyse ebenfalls zur Veränderung der molekularen Struktur (Verkleinerung der Temperaturkoeffizienten!). Die dabei entstandenen Produkte hatten aber eine andere chemische Struktur als diejenigen bei $p_H = 6{,}2$ entstandenen, und ihre weitere Denaturierung (bei $p_H = 6{,}2$) verlangte viel mehr Zeit als die der Hydrolyseprodukte, die bei der Erhitzung bei $p_H = 6{,}2$ entstanden waren.

[12]) Lepeschkin, Biochemical J. 16, 678 (1922).

Zusammenfassung

Die neuen Untersuchungsmethoden der Proteine zeigten, daß ihr Molekulargewicht bei verschiedenen Temperaturen nicht gleich ist. Unter der Einwirkung der Wärme können Proteinmoleküle reversibel polymerisieren oder zerfallen, wobei die Bildung von salzartigen Koppelungen zwischen denselben oder ihre Zerstörung wahrscheinlich ist. Die Hitzedenaturierung der Proteine besteht aus zwei Prozessen: Einer Hydrolyse, die von einer molekularen Strukturänderung begleitet wird, und einer weiteren Denaturierung. Die Hydrolyse bei alkalischer Reaktion liefert anders strukturierte Produkte als die Hydrolyse bei saurer Reaktion.

Diese Arbeit wurde im Physiologischen Institut der Universität Wien vorbereitet und im Institut Zeileis, in dem ich ausgezeichnete Arbeitsmöglichkeiten gefunden habe, durchgeführt. Dem Direktor des Instituts, Dr. F. Zeileis, möchte ich hier meinen herzlichen Dank für seine Gastfreundlichkeit aussprechen.

Über die Kolloide in technischen Zuckerlösungen

Von Erich Gundermann (Borsdorf-Leipzig)

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 6. 7. 1948)

Die Zuckerrübe ist wie alle Organismen der lebenden Natur eine Anhäufung der verschiedensten chemischen Verbindungen, die zum Teil in kolloiddisperser, zum Teil in molekulardisperser und zum Teil in ionendisperser Form vorliegen. Der kolloide Zustand ist vor allem für die Zellen und die interzellularen Substanzen kennzeichnend.

In dem ersten Abschnitt der Zuckerfabrikation[1]), dem Zerschneiden der Rüben, werden normal etwa 10% der pflanzlichen Zellen geöffnet. Aus diesen verletzten Zellen wird in dem zweiten Fabrikationsabschnitt, dem Gewinnen des Saftes, der gesamte Zellinhalt in den Saft gespült. Im übrigen verläuft die Saftgewinnung so, daß zunächst durch die Erwärmung der Schnitzel in den Diffusionsapparaten Koagulation des Protoplasmas eintritt. Durch diese Plasmolyse verliert die Zelle die Eigenschaften einer semipermeablen Membrane, und die Zellwände sind nun leicht durchlässig, so daß der Zellinhalt in die ihn umgebende Diffusionsflüssigkeit diffundieren kann. Ein weiterer kolloidchemischer Vorgang bei der Saftgewinnung ist die Koagulation kolloiddisperser Stoffe unter der Einwirkung der Wärme und des natürlichen Säuregehaltes der Diffusionsflüssigkeit. Soweit die Kolloide noch in den Zellen eingeschlossen sind, koagulieren sie in diesen. Die schon im Diffusionssaft gelösten Kolloide werden nach der Koagulation teilweise beim weiteren Durchströmen der Schnitzelschichten von diesen „abfiltriert". Bei einigen Saftgewinnungsverfahren werden die Schnitzel während der Diffusion mehrmals scharf abgepreßt. Der Anteil an zerrissenen Zellen ist in diesem Falle größer und dementsprechend auch der Kolloidgehalt des Saftes höher.

Der gewonnene Saft, der als „Rohsaft" bezeichnet wird, ist eine fast schwarze, völlig undurchsichtige, dünne Zuckerlösung, die einen ausgesprochenen Rübengeruch hat. Sie enthält 14 — 17% Zucker, 0,35—0,45% anorganische Substanzen (Asche) und 1—1,5% organische Substanzen. Letztere beiden Stoffklassen werden unter dem Sammelbegriff „Nichtzuckerstoffe" zusammengefaßt. Die Asche besteht vorwiegend aus Kalium, Natrium, Kalzium, Magnesium und Phosphorsäure. Die stickstoffreien, organischen Nichtzuckerstoffe sind Pektine und deren Aufbauprodukte, ein Zersetzungsprodukt der Saccharose (Invertzucker), ein Trisaccharid (Raffinose), einige Dikarbonsäuren, von denen die Oxalsäure stets im Saft enthalten ist, während Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, und Adipinsäure vorhanden sein können, sowie einige Oxysäuren (Glykolsäure, Apfelsäure, Citronensäure), die vor vielen Jahren in Zwischenerzeugnissen nachgewiesen worden sind. Auch Saponine und Fette kommen im Rohsaft vor. Von den stickstoffhaltigen Nichtzuckerstoffen sind nur ein geringer Teil koagulierbare Proteine, der Hauptteil besteht aus Bausteinen der Eiweißstoffe, also aus Albumosen, Peptonen und Polypeptiden, vor allem jedoch aus Aminosäuren. Außerdem finden sich Säureamide im Rohsaft. Kolloidchemisch betrachtet ist der Rohsaft dessen pH-Wert um 6,0 herum schwankt, eine Lösung, in der sich die genannten Stoffe entsprechend ihrer Eigenart in kolloider, molekularer oder ionisierter Dispersität befinden. Sein Gepräge erhält der Rohsaft durch die kolloiden Substanzen, wie sein Verhalten bei der Filtration zeigt. Er läuft durch Papierfilter fast überhaupt nicht hindurch.

Im Gange der Zuckerfabrikation wird der Rohsaft auf 80—90 C erhitzt, wobei ein Teil der Kolloide aufgeflockt wird. Seit etwa 15 Jahren fügt die Mehrzahl der Fabriken dem rohen Saft vor der Erwärmung soviel basische Flüssigkeit (meist Kalkmilch) zu, daß sein pH auf 10,7—11,0 steigt und rührt ihn anschließend 2—5 Minuten. Bei diesem Verfahren, das den Namen „Vorscheidung" trägt, soll ein wesentlicher Teil der Kolloide koagulieren, was den Vorteil hat, daß sie in dem nächsten Fabrikationsabschnitt der „Hauptscheidung", weniger der Peptisation unterliegen. In welchem Maße in der Hauptscheidung, in der der Saft durch Kalkzusatz auf pH = 12 gebracht wird, eine Peptisation stattfindet, entzieht sich allerdings noch unserer Kenntnis. Vom Blickfeld des Kolloidchemikers aus gesehen, wäre es natürlich richtig, die Hauptscheidung auf wenige Sekunden zu beschränken. Das ist jedoch nicht möglich. Der Zweck der Hauptscheidung ist, die Amide in Ammoniak und die entsprechenden Aminosäuren aufzuspalten sowie den Invertzucker zu organischen Säuren abzubauen. Diese Abbauvorgänge verlaufen erst bei einer Hauptscheidungsdauer von 10 Minuten einigermaßen vollkommen.

In der „Saturation", in der solange Kohlendioxyd durch den gekalkten, 85—90° C heißen Saft hindurchgeleitet wird, bis sein pH-Wert wieder auf etwa 10,8 erniedrigt ist, spielen Koagulations- und Adsorptionsvorgänge die Hauptrolle. Die Kolloide flocken, soweit sie nicht schon bei der Vorscheidung koaguliert sind, bei dem ihrem optimalen Flockungs-Punkt entsprechenden pH-Wert aus und lagern sich, am Ende der Saturation stark zusammenschrumpfend, an das ausgefällte Kalziumkarbonat an. Hand in Hand hiermit findet eine Adsorption von Farbstoffen und sonstigen Kolloiden sowie von molekular- und ionendispersen Nichtzuckerstoffen statt. Adsorbierend wirkt in erster Linie das Kalziumkarbonat, dann aber auch das bei der Saturation ausfallende Kalziumoxalat.

Nachdem der saturierte Saft völlig klar filtriert ist, wird er nochmals mit einer kleinen Kalkmenge versetzt und sofort zum zweiten Male mit Kohlendioxyd bis auf pH = 8,9—9,2 aussaturiert. Die hierbei gebildeten geringen Mengen Bikarbonat werden durch Ausrühren bei annähernd Siedetemperatur wieder zerstört. Anschließend wird der Saft doppelt filtriert und dann mit Schwefeldioxyd behandelt.

Der fertig gereinigte sogenannte Dünnsaft hat bei pH = 8,5—8,9 eine hellgelbe Farbe. Er wird auf 55—60% Trockenmasse eingedampft, und dann auf Kristalle verkocht. Der nach der ersten Kristallisation abgeschleuderte Sirup wird in Roh-

[1]) siehe Gundermann „Zuckerindustrie" in Liesegang „Kolloidchemische Technologie" 2. Aufl. (Dresden 1932) S. 886—899.

zuckerfabriken noch einmal und in Verbrauchszuckerfabriken noch zweimal der Kristallisation unterworfen. Sowohl während des Verdampfens als auch während des mehrmaligen Verkochens auf Kristall findet eine Farbzunahme statt, die besonders während des Verkochens ganz erheblich ist. Man nimmt an, daß es sich bei diesen Farbstoffen um Kondensationsverbindungen der Aminosäuren mit Zersetzungsprodukten der Saccharose und des Invertzuckers handelt.

Aus dem nach der letzten Kristallisation abgeschleuderten Sirup, der Melasse, läßt sich durch weiteres Eindicken und Kristallisierenlassen kein Zucker mehr gewinnen, obgleich noch mehr als die Hälfte ihrer Trockensubstanz (etwa 86%) aus Saccharose (etwa 51%) besteht. Für die Unkristallisierbarkeit der Melasse nimmt man teilweise eine wechselseitige Löslichkeitsbeeinflussung von Salzen, Zucker und Wasser an. Vor allem aber soll ein wesentlicher Teil der Saccharose mit den Alkalisalzen organischer Säuren zu komplexen Saccharaten in labiler Form verbunden sein.

Über die Menge und Eigenschaften der in den Säften und Erzeugnissen der Zuckerindustrie vorkommenden kolloiddispersen Stoffe ist in den letzten 25 Jahren mancher wertvolle Beitrag an die Öffentlichkeit gelangt. Trotzdem ist vieles noch nicht geklärt. Ich halte es darum für angebracht, meine Versuche und Beobachtungen, obgleich sie nicht vollständig abgeschlossen sind, zu veröffentlichen, zumal sie schon einige Jahre zurückliegen und ich meine diesbezüglichen Arbeiten in der nächsten Zeit infolge Beschäftigung mit anderen wissenschaftlichen und technischen Problemen nicht weiterführen kann.

I. Versuche mit Diffusionssaft (Rohsaft)

Wie ich vorhin schon erwähnte, ist der Rohsaft eine schwarzgraue bis ganz schwarze, völlig undurchsichtige Lösung, aus der nach etwa 6stündigem Stehen feine Rübenteilchen (Pülpeteilchen) sedimentieren. Infolge bakterieller und enzymatischer Einwirkung wird ein Teil der Saccharose unter Säurebildung zersetzt und die Ionenkonzentration nimmt dementsprechend zu. Ein Rohsaft, der in frischem Zustande einen pH-Wert von 5,9 hatte, zeigte nach 6 Stunden nur noch $p_H = 5{,}5$, nach 24 Stunden $p_H = 4{,}2$, nach 4 Tagen $p_H = 3{,}9$ und nach 7 Tagen $p_H = 3{,}5$. Der Saft war nach 8 Stunden schon wesentlich heller. Nach etwa 36 Stunden war er völlig aufgehellt und ein grau-gelber (sandfarbener) Niederschlag hatte sich am Boden abgesetzt. Ein vollständiges Absetzen der Substanzen feiner Dispersität fand jedoch nicht statt. Selbst nach 14tägigem Stehen war der Saft noch trübe.

Seitdem Franz Carl Achard, der Erfinder der Rübenzuckerfabrikation, vor mehr als 100 Jahren Rübensäfte durch Zugabe von Schwefelsäure klärte, weiß man, daß Säuren in ungereinigten Säften Flockungen verursachen. In neuerer Zeit haben sich einerseits Spengler, Böttger und Tödt[2]) andererseits die russischen Chemiker Minz und Krassilschtschikoff[3]) mit dem Reinigungseffekt in saurer Lösung beschäftigt. Beide Forschergemeinschaften fanden, daß es sowohl für die Filtrationsfähigkeit als auch für die Farbe des Saftes von Vorteil sei, wenn der Saft zunächst mit Säuren und dann erst mit Erdalkalien behandelt wird. Die russischen Chemiker geben dem kalten Diffusionssaft soviel Schwefeldioxyd zu, daß sein pH-Wert 4,5—5,0 beträgt, alkalisieren ihn dann mit Kalkmilch bis pH = 10,5—11,0, wärmen auf 80—85° C an und beginnen nun nach einem Kalkzusatz von 0,8—1,0 Kalk auf Rübengewicht mit der Hauptscheidung.

Vasatko[4]) hat ein mehrjähriges Studium auf die Koagulation der kolloiddispersen Stoffe des Rübensaftes im sauren und im alkalischen Gebiet verwendet. Er umging die großen Schwierigkeiten, die der gewichtsanalytischen Bestimmung kolloiddisperser Substanzen entgegenstehen, dadurch, daß er nicht die Menge des Koagels feststellte, sondern daß er sowohl in den Grundlösungen als auch in den Filtraten den durch Tannin fällbaren Eiweißstickstoff bestimmte und daraus die prozentuale Abnahme errechnete. Seine quantitativen Feststellungen sind also nur relative Zahlen und beziehen sich ausschließlich auf die Kolloide, die Stickstoffkörper sind. Die Ergebnisse der umfangreichen, wertvollen Untersuchungen von Vasatko fasse ich folgendermaßen zusammen:

1. Der optimale Koagulationspunkt in saurer Lösung bewegt sich zwischen pH = 2,9—3,2. Da der Rübensaft ein Gemisch von chemischen Stoffen ist, ist der Koagulationspunkt kein eindeutig zu bestimmender Wert, sondern er ändert sich je nach der Rübensorte und dem Saftgewinnungsverfahren, also je nach der chemischen Zusammensetzung des Saftes. Durch die Anwesenheit von Salzen verschiebt sich der optimale pH-Wert mehr nach der alkalischen Seite. Sinkende Konzentration der Kolloide verursacht Verschiebung des Flockungspunktes nach der sauren Seite. Daher erfordert der optimale Koagulationspunkt bei Diffusionssäften einen tieferen pH-Wert.

2. In dünneren Säften, die dementsprechend ärmer an Kolloiden sind, werden prozentual weniger Kolloide durch Koagulation ausgeschieden. Aus konzentrierten Preßsäften wurden in saurer Lösung unter günstigen Bedingungen 70—90% des Eiweißstickstoffes ausgeflockt, aus weniger konzentrierten Diffusionssäften dagegen nur 40 bis 60% Eiweißstickstoff.

3. Bei einem Überschuß des Elektrolyten tritt keine Ausflockung ein. Wird jetzt aber soviel basische Flüssigkeit zugegeben, daß der optimale Koagulationspunkt wieder erreicht wird, so erfolgt in gleicher Weise Ausflockung wie bei sofortiger Einstellung des Koagulationspunktes durch Kationen. Wird das Hydrosol durch stärkere Zugabe von Hydroxylionen wieder auf den pH-Wert der Ausgangslösung gebracht, so geht das Koagel wieder in Lösung. Die ausgeflockten Gele sind also reversibel.

4. Die optimale Koagulationstemperatur liegt bei 60° C, die optimale Koagulationsdauer bei 15 bis 20 Minuten.

5. Bei einer höheren Temperatur als 60° C und einer längeren Einwirkungsdauer als 20 Minuten beginnt das Koagel zu peptisieren. Der Grad der Peptisation hängt von der Beschaffenheit der Rüben ab, aus denen der Saft gewonnen wurde. Bei

[2]) Spengler, Böttger und Tödt Weitere Versuche über die zweckmäßigste Art der Scheidung; Z. Ver. dtsch. Zuckerind. **82**, 258 (1932).

[3]) Ref. Dtsch. Zuckerind. **1932**, 178; 1934, **254**.

[4]) Vasatko, Koagulation im Rübensaft; Z. Zuckerind. cechoslow. Republ. **59**, 65, 73, 99, 149, 153, 254, 257 (1934/35).

Säften aus frischen gesunden Rüben ist die Peptisation gering, bei Säften aus verdorbenen Rüben dagegen stark, zumal die Eiweißstoffe in derartigen Rüben teilweise schon in ihre Bausteine aufgespalten sind.

6. Bei einer unterteilten Zugabe der Säure äußert sich die mangelhafte Stabilität der ausgeflockten Gele weniger als bei einmaligem Zusatz der Kationen. Am vorteilhaftesten ist eine stufenweise Dosierung der Säure. In diesem Falle kann der optimale Koagulationspunkt durch Überschuß des Elektrolyten weit überschritten werden. Trotzdem macht sich keine wesentliche Peptisation bemerkbar. Man führt das darauf zurück, daß durch stufenweisen Elektrolytzusatz ein gröber disperses Koagel erhalten wird.

7. Der optimale Koagulationspunkt in alkalischer Lösung, der ebenfalls je nach der Saftzusammensetzung etwas veränderlich ist, liegt bei pH = 11,7—11,8, sofern einwertige Anionen angewendet werden. Die optimale Koagulationstemperatur wurde zwischen 50 und 70° C und die optimale Koagulationsdauer bei 30 Minuten gefunden. Die Ausflockung durch Anionen geht also langsamer vor sich als durch Kationen.

8. Die Konzentration der Kolloide im Saft hat auf die Koagulation durch einwertige Anionen keinen Einfluß.

9. Die durch Basen ausgeflockten Koagele sind ebenso wie die durch Säuren ausgeflockten reversibel.

10. Analog der Koagulation im sauren Gebiet werden bei stufenweiser Zugabe des Elektrolyten Koagele von größerer Stabilität erhalten.

Soweit die Forschungen von Vasatko, dessen Hauptergebnisse ich hier in so ausführlicher Form zusammengefaßt habe, weil sie in ihren wichtigsten Punkten mit meinen Beobachtungen übereinstimmen.

Ich begann meine Versuche damit, daß ich Diffusionssaft bei seiner natürlichen Acidität von pH = 5,8 auf Temperaturen von 70—100° C mit Intervallen von 10° C erwärmte, um festzustellen, ob eine beachtenswerte Hitzekoagulation stattfindet. Bei den Versuchen wurde der Saft schnell auf die Koagulationstemperatur erwärmt und 5 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Er wurde dann unter Luftleere durch ein vorher getrocknetes und gewogenes Faltenfilter (C. S. und S. Nr. 589 Blauband) filtriert. Die Filtration durch dieses Filter, das selbst die feinsten Niederschläge zurückhält, dauerte 4—5 Stunden. Anschließend wurde mit Wasser, das auf pH = 5,8 angesäuert war, ausgewaschen. Auf den Filtern befand sich ein dunkelgraues Koagel von schleimiger Beschaffenheit. Die Menge an koagulierten Stoffen war außerordentlich gering. In der Patentliteratur ist behauptet worden, daß durch höhere Erhitzung wesentlich mehr Kolloide ausgeflockt werden als durch Erwärmung auf die betriebsüblichen Temperaturen von etwa 80° C. Dieses kann ich nicht bestätigen. Ich fand auf 100 ccm Rohsaft folgende Mengen in getrocknetem Zustand:

bei 70° C	0,025 g
bei 80° C	0,029 g
bei 90° C	0,034 g
bei 100° C	0,037 g

Es wurde zwar bei höheren Temperaturen etwas mehr koaguliert. Die Steigerung war jedoch unwesentlich. Die Filtrate waren in allen Fällen unverändert. Sie hatten die gleiche schwarze Farbe wie der Ausgangssaft und waren völlig undurchsichtig.

Allein durch Wärme ist also keine Veränderung der kolloiddispersen Stoffe des Diffusionssaftes zu erzielen. Dagegen tritt sofort eine Veränderung ein, wenn man die Ionenkonzentration durch Zugabe von Kationen nach der sauren Seite verschiebt. Schon ein geringer Zusatz von Salzsäure hat eine starke Aufhellung zur Folge, obgleich man mit bloßem Auge keine Koagulation feststellen kann; selbst nach Stunden findet bei gewöhnlicher Temperatur keine Flockenbildung statt. Um bei gewöhnlicher Temperatur eine sichtbare Koagulation zu bekommen, muß der pH-Wert durch reichlichen Säurezusatz auf pH = 2,4 erniedrigt werden. Auch in diesem Falle ist die Ausflockung bei Zimmerwärme erst nach einiger Zeit erkennbar. Von basischen Flüssigkeiten, die ich in meine Vorversuche einbezog, verursachen sowohl Kalilauge als auch Ammoniak bei Stubentemperatur Koagulation. Die Flockenbildung wird allerdings hier ebenfalls erst nach etwa 15 Minuten sichtbar. Von Nichtelektrolyten wurde Alkohol auf seine koagulierende Wirkung im Diffusionssaft erprobt. Erstaunlicher Weise waren selbst nach mehreren Stunden keine Ausflockungen festzustellen. Das ist insofern eigenartig, als Eiweißkörper sonst durch Alkohol koaguliert werden. Im Gegensatz zu Alkohol trat bei Zusatz von Äther nach etwa 30 Minuten sichtbare Koagulation ein.

Die russischen Forscher Dumansky und Charin haben eine Methode zur quantitativen Bestimmung der kolloiddispersen Stoffe in Diffusionssäften ausgearbeitet, bei der 25 g Saft mit 7 ccm n/10 Oxalsäure, 30 ccm Äther und 240 ccm 96%igem Alkohol versetzt und darauf in einem mit Rückflußkühler versehenen Erlenmeyer-Kolben 30 Minuten lang bei 90° C erwärmt werden. Nach dieser Methode habe ich 10 verschiedene Diffusionssäfte auf ihren Kolloidgehalt in meinem Laboratorium untersuchen lassen[5]), wobei die sich sehr gut absetzenden Koagele durch ein gewogenes Filter (C.S. u. S. Nr. 589 Schwarzband) abfiltriert, mit 96%igem Alkohol gründlich ausgewaschen und bei 100° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen wurden. Ich fand 0,375—0,646 g kolloiddisperse Substanzen auf 100 g Diffusionssaft, von denen 26,5—31,5% anorganische Stoffe waren, während der Hauptteil aus organischen Stoffen bestand.

Im weiteren Verlauf meiner Versuche habe ich Diffusionssaft der Elektro-Ultrafiltration in dem bekannten Elektro-Ultrafiltergerät nach Bechhold-König[6]) unterworfen, und zwar wurde die Apparatur I groß der Staatlichen Porzellan-Manufaktur Berlin verwendet (Abbildung). Auf die Filterflächen der Schale und des Ballons wurde eine Ultrafiltermembran mittels Eisessigkollodium-Lösung in bekannter Art aufgebracht. Für den Versuch 1 wurde eine 5%ige, für den Versuch 2 eine 7%ige Lösung verwendet. Die Koagulation der Ultrafilter erfolgte beide Male mit Wasser. Man bekommt so Filter geringer Porengröße. Die Anode wurde an der Zylinderschale, die Kathode an den Filterballon angeschlossen,

[5]) Gundermann, Zur Kenntnis der Kolloide in der Diffusionsbatterie; Centralbl. Zuckerind. **1933**, 127.

[6]) Bechhold, Die Kolloide in Biologie und Medizin, 5. Aufl., 118 (Dresden 1929).

dann der Strom eingeschaltet und der Hahn zur Vakuumleitung geöffnet. Nach Evakuieren der Saugflasche wurde die Zylinderschale mit Diffusionssaft gefüllt. Verwendet wurden für jeden Versuch 1000 ccm Saft.

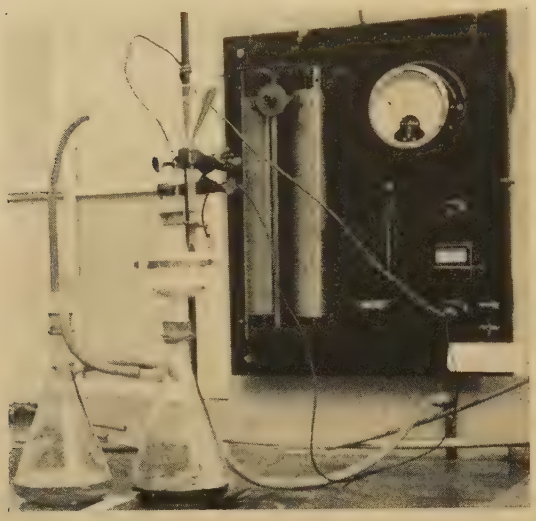


Abb. 1

Die Filtrationsdauer betrug bei Versuch 1 59,5 Minuten/100 ccm Saft, bei Versuch 2 122,5 Minuten/100 ccm Saft. Eine Verlängerung der Filtrationsdauer bei Versuch 2 war zu erwarten, da bei diesem Versuch ein Ultrafilter geringerer Porenweite zur Anwendung kam. Die elektrischen Meßinstrumente zeigten bei 1 zu Beginn des Versuchs 0,37 Ampére und 25 Volt bei 2 0,43 Ampére und 40 Volt an. Je mehr sich die Filterschale mit den ausgeschiedenen Kolloiden füllte, desto mehr fiel die Stromstärke und stieg dementsprechend die Spannung. Gemäß der Vorschrift wurde zum Schluß die ganze Netzspannung von 110 Volt aufgesetzt und noch $1^1/_2$ Stunden nach Beendigung der Filtration auf der Apparatur belassen. Entgegen der Vorschrift wurde das Gerät während der Versuche nicht umgepolt, die Stromrichtung also nicht gewendet, um den Ladungssinn der kolloiddispersen Stoffe festzustellen. Die Temperatur des Saftes in der Filterschale war 36—42° C.

Der Ausgangssaft für Versuch 1 und die Elektro-Ultrafiltrate von beiden Versuchen wurden nach der „Anweisung für einheitliche Betriebsuntersuchungen in Zuckerfabriken“ untersucht. Die scheinbare Trockensubstanz (Brix) wurde mit dem Refraktometer, die Asche mit dem elektrischen Aschenschnellbestimmer nach Tödt, die Farbe mit dem Stammerschen Kolorimeter und die pH-Werte mit der Tüpfelapparatur nach Tödt bestimmt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Zahlentafel 1 zusammengestellt.

Aus den Zahlen geht hervor, daß die Elektro-Ultrafiltrate von der Anode stark sauer, die von der Kathode stark basisch waren. Das war nicht anders zu erwarten, denn bekanntlich werden die in den Säften enthaltenen Salze durch den elektrischen Strom zersetzt; dabei wandern die positiv geladenen Metallionen zur Kathode, die negativ geladenen Säurerestionen zur Anode. Außerdem wird auch das Lösungswasser gespalten. Es entwickelt sich an der Kathode Wasserstoff, und die Lösung wird hier infolge Abscheidung der H-Ionen und dementsprechender Anreicherung von OH-Ionen stark alkalisch. An der Anode entwickelt sich Sauerstoff was zur Folge hat, daß die Lösung hier an OH-Ionen verarmt und so saure Reaktion annimmt[7]).

Die Elektro-Ultrafiltrate aus dem Anodenraum waren vollkommen klar. Sie hatten die Farbe eines dunklen Dünnsaftes mit einem Stich ins Grüne. Die Elektro-Ultrafiltrate aus dem Kathodenraum waren eine trübe, grün-gelb gefärbte Flüssigkeit, aus der sich beim Stehen ein Niederschlag absetzte. Dieser Niederschlag wurde in einem Falle durch ein gewöhnliches weißes Papierfilter abfiltriert. Es verblieb auf dem Filter ein Rückstand von schmutzig-grüner Farbe. Das Filtrat aus dem Kathodenraum war jetzt ebenfalls völlig klar, und hatte in gleicher Weise das Aussehen eines Dünnsaftes mit einem grünen Stich.

Die Ultrafilterschale war am Ende der Elektro-Ultrafiltration mit einem schmierigen Schlamm von schwarzer Farbe gefüllt. Die überwiegende Menge der Farbstoffe des Diffusionssaftes wird also von den Membranen zurückgehalten und ist demnach von kolloider Dispersität. Daneben enthält der Diffusionssaft einen grünen Farbstoff, der, wie sein Vorhandensein in beiden Ultrafiltraten beweist, von amphoterem Charakter ist. Die Tatsache, daß das Ultrafiltrat von der Anode stärker verfärbt ist als das von der Kathode, läßt vermuten, daß der Diffusionssaft einen weiteren Farbstoff enthält, der negativen Ladungssinn hat. Hiernach besteht der Farbstoff des rohen Rübensaftes aus mindestens drei Komponenten.

Um die Reversibilität dieser Kolloide kennen zu lernen, wurde der lufttrockene Rückstand aus der

[7]) Gundermann, Die Anwendung des elektrischen Stromes zur Reinigung von Säften und Sirupen in der Zuckerindustrie; Kolloid-Z. **99**, 233 (1942).

Zahlentafel 1 Elektro-Ultrafiltration von Diffusionssäften

Versuch 1	Brix	Polarisation	Reinheitsquotient	pH	Azidität % CaO	Alkalität % CaO	Farbe St/100 Brix	Kalksalze % CaO	Kalksalze g CaO/100 Brix	Asche %	Asche gr/100 Brix
Diffusionssaft	15,8	14,2	89,8	5,8	0,028	—	schwarz	—	—	0,39	2,47
Filtrat. v. d. Anode	15,5	13.4	86,4	4,0	0,248	—	44,5	0,042	0,271	0,59	3,80
Filtrat. v. d. Kathod.	21,3	19,1	89,7	über 12	—	0,275	18,1	0,003	0,014	1,24	5,82
Versuch 2											
Filtrat v. s. Anode	19,3	12,7	65,8	3,0	0,575	—	24,8	0,085	0,440	0,97	5,03
Filtrat v. d. Kathode	18,2	14,4	79,1	11,2	—	0,127	15,2	0,018	0,097	0,86	4,73

Ultrafilterschale mit Wasser aufgekocht und dann filtriert. Das Filtrat war eine trübe, schmutziggelb gefärbte Flüssigkeit, aus der sofort wieder ein Teil ausflockte. Diese augenblickliche Koagulation ist damit zu erklären, daß die zur Solstabilität nötigen Elektrolyte durch die Elektro-Ultrafiltration entfernt worden sind. Auf dem Filter verblieb ein schleimiger Niederschlag von schwarzer Farbe. Der lufttrockene Rückstand von der Elektro-Filtration wurde ferner mit Kalkwasser, das 0,13% CaO enthielt, gekocht. In diesem stark alkalischen Medium gingen die Kolloide ebenfalls teilweise wieder in Lösung, um in gleicher Weise wie vorhin abermals sofort auszuflocken. Die Koagulation erfolgte hier durch das Erdalkalihydroxyd. Das Filtrat war klar. Der auf dem Filter verbliebene Niederschlag war schwarz. Im Trockenschrank getrockneter Rückstand aus der Ultrafilterschale wurde gleichfalls mit Kalkwasser gekocht und dann filtriert. Das Filtrat war klar, jedoch dunkelbraun gefärbt. Aus diesen Beobachtungen kann man folgern, daß auch die im Diffusionssaft enthaltenen Farbstoffe kolloider Dispersität aus mehreren Komponenten bestehen, von denen ein gelber bis brauner Anteil leicht wieder in Lösung gebracht werden kann, während der schwarze Anteil verhältnismäßig stabil ist.

Auf die übrigen Werte der Zahlentafel 1 soll in dieser nur die kolloiden Erscheinungen betreffenden Abhandlung nicht näher eingegangen werden. Auffallend ist das Absinken des Reinheitsquotienten in der Anodenflüssigkeit besonders bei Versuch 2, welches zweifellos auf eine Zersetzung der Saccharose in dem sauren Medium zurückzuführen ist. Auffallend ist ferner die stärkere Anreicherung der Aschenbestandteile in der Kathodenflüssigkeit bei Versuch 1 und schließlich die wesentlich stärkere Anreicherung der Kalkverbindungen in der Anodenflüssigkeit bei beiden Versuchen. Hierbei spielen verwickelte elektrochemische Vorgänge, die in der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen sowie möglicherweise in Oxydations- und Reduktionserscheinungen ihre Ursache haben können, eine Rolle.

II. Versuche mit Rübenpreßsaft

Da in der Kampagne bei dem für alle Beteiligten anstrengenden Betrieb für wissenschaftliche Versuche und Untersuchungen wenig Zeit zur Verfügung steht, setzte ich meine Versuche nach der Kampagne mit Preßsäften fort, die durch Auspressen von Rübenbrei gewonnen waren. Diese Preßsäfte unterscheiden sich von den Diffusionssäften des technischen Betriebes dadurch, daß sie wesentlich konzentrierter sind und daß die Konzentration der kolloiddispersen Stoffe in ihnen ebenfalls größer ist. In diesen Preßsäften wurden mittels Essigsäure einerseits, Kalilauge andererseits, Koagulationsversuche vorgenommen.

Bei den Versuchen mit Essigsäure als Koagulator wurde der Preßsaft bei einer Temperatur von etwa 85° C auf einen pH-Wert von etwa 4,4 angesäuert, dann während 20 Minuten auf dieser Temperatur gehalten und anschließend auf einer Büchner-Nutsche, die mit Filtrierpapier (C. S. u. S. Nr. 589) ausgelegt war, unter Luftleere filtriert. Ausgewaschen wurde mit essigsaurem Wasser (pH = 4,4).

Bei diesen Versuchen waren folgende Vorgänge zu beobachten: Sofort nach dem Säurezusatz tritt eine wesentliche Aufhellung des Saftes ein, und etwa 1 Minute später ist mit bloßem Auge die Bildung feiner Flocken deutlich erkennbar. Nach etwa 10 Minuten kann man feststellen, daß sich die Flocken zu etwas gröberen Gebilden zusammenballen. Die Zusammenballung ist aber nicht so stark, daß sie zum Absitzen des Koagels führt. Am Ende der Koagulation ist der ganze Raum des Hydrosols mit Flocken erfüllt. Wie Nebenversuche zeigten, findet selbst nach mehreren Stunden kein Absitzen statt. Die Farbe des Koagels ist in feuchtem Zustand dunkelgrau bis dunkelgrün, in getrocknetem Zustand tiefschwarz.

Die Filtrate von der Kaogulation im sauren Gebiet sind klar und durchsichtig. Ihre Farbe ist bräunlich. Der allen ungereinigten Rübensäften anhaftende Rübengeruch ist im Filtrat bedeutend schwächer. Der pH-Wert steigt auf etwa 4,8, was auch von Vasatko beobachtet und auf eine Bindung von Säure durch das Koagel zurückzuführen ist. Die chemische Zusammensetzung des Saftes hat sich durch die Koagulation nur wenig verändert. Der Reinheitsquotient ist zwar etwas gestiegen, diese Steigerung liegt jedoch innerhalb der analytischen Fehlergrenzen. Das Filtrat eines Versuches wurde in bekannter Weise durch Kochen mit Fehlingscher Lösung auf Invertzucker geprüft. Dabei konnte kein Invertzucker nachgewiesen werden. Trotz der längeren Erwärmung im sauren Gebiet hat also keine Zuckerzersetzung stattgefunden.

Für jeden Versuch wurden 300 ccm Preßsaft verwendet. Aus dieser Saftmenge wurden bei einem Versuch 2,266 g, bei einem zweiten Versuch 2,157 g kolloiddisperse Stoffe koaguliert, das sind je 100 ccm Saft 0,755 g bzw. 0,719 g.

In derselben Weise wie mit Säure wurden Versuche mit Kalilauge als Koagulator durchgeführt, und zwar wurde der Saft hierbei auf eine pH-Zahl von etwa 11,0 alkalisiert. Die Einstellung dieses pH-Wertes erfolgte mittels Thymolphtalein-Papier, das in der Praxis der Zuckerfabrikation zur Kontrolle der Vorscheidung und I. Saturation verwendet wird.

Die Wahrnehmungen bei der Koagulation im alkalischen Gebiet waren folgende: Sogleich nach dem Zusatz der Kalilauge dunkelt der Saft auffallend nach. Flockenbildung ist auch hier alsbald nach der Zugabe des Elektrolyten feststellbar. Die koagulierten Teilchen ballen sich im Laufe der Koagulation zu größeren netzartigen Gebilden zusammen, die teilweise aufrahmen, teilweise in der Lösung schwimmen und, wie Nebenversuche ergaben, selbst nach 24-stündigem Stehen nicht völlig sedimentieren. Die Filtrate sind genau so dunkel und undurchsichtig wie der ursprüngliche Preßsaft. Auch der Rübengeruch haftet den Filtraten unverändert an. Die Farbe des auf dem Filter gesammelten Koagels ist in feuchtem Zustande schwarzbraun, nach dem Auswaschen und Trocknen ebenso tiefschwarz wie das Koagel von der Ausflockung im sauren Gebiet.

Die Menge der getrockneten Koagele war wesentlich geringer als bei der Koagulation in saurer Lösung. Bei einem Versuch wurden auf 300 ccm Saft 0,916 g oder auf 100 ccm Saft 0,305 g Koagel ermittelt. Bei einem weiteren Versuch betrug die Menge des Koagels auf 300 ccm Saft 0,909 g oder auf 100 ccm Saft 0,303 g. Bei diesen beiden Versuchen wurden die gleichen Ausgangssäfte verwendet wie bei den vorhin erwähnten Koagulationsversuchen im sauren Gebiet.

Es wurden mehrere Veraschungen der getrockneten Koagele vorgenommen. Hierbei machte sich sowohl bei dem durch Essigsäure als auch bei

dem durch Kalilauge ausgeflockten Koagel der typische Geruch nach verbranntem Eiweiß bemerkbar. Auf Grund der Erkenntnisse der wissenschaftlichen Kolloidchemie war zu erwarten, daß beide Koagele Eiweiß enthal en würden, denn bekanntlich handelt es sich bei Eiweißlösungen um amphotere Sole.

Die durch Essigsäure koagulierten Gele hatten in einem Fall einen Aschengehalt von 7,63%, in einem anderen Fall von 6,64%. In ihren Hauptbestandteilen setzte sich letztere Asche folgendermaßen zusammen:

P_2O_5	20,85%
Fe_2O_3	12,07%
CaO	36,61%
Unlösliches	6,58%

Der Aschengehalt eines Gels von der alkalischen Koagulation war bedeutend höher. Er betrug 32,63%. Eine quantitative Analyse ergab nachstehende Werte:

P_2O_5	19,71%
Fe_2O_3	2,88%
CaO	6,78%
Unlösliches	2,21%

Aus diesen Koagulationsversuchen kann man folgern:

1. Ein Teil der Riechstoffe des Rübensaftes scheint im sauren Gebiet zu koagulieren. Er hat demnach elektronegativen Ladungssinn.
2. Bei der Koagulation durch Kationen besteht nur ein geringer Teil der ausgeflockten Gele aus anorganischen Stoffen. Bei der Koagulation durch Anionen beträgt der anorganische Anteil etwa das Fünffache.
3. Von der in der Asche der Koagele gefundenen Phosphorsäure ist anzunehmen, daß sie organischen Ursprungs ist. Sie wird jedenfalls kolloiden Phosphatiden entstammen, deren amphotylischer Charakter daraus hervorgeht, daß die Phosphorsäure sowohl in dem negativen als auch in dem positiven Koagel vorhanden ist.
4. Das in beiden Aschen ermittelte Eisen kann ebenfalls ein Bestandteil organischer Stoffwechselprodukte sein. Es ist jedoch auch das Vorhandensein eines hydrophoben negativen und eines hydrophoben positiven Eisenoxydhydrosols im Rübensaft denkbar. Beide kolloiddispersen Eisenoxyde sind aus der physiologischen Chemie bekannt.
5. Wie die Milch teilweise echt gelösten, teilweise kolloid gelösten Kalk enthält, so kann man sich vorstellen, daß auch im Rübennsaft ein Teil des Kalkes in kolloider Dispersität vorhanden ist.

Die bedeutend größere Menge des Koagels bei der Ausflockung durch Essigsäure läßt die Vermutung zu, daß der Hauptteil der in ungereinigten Rübensäften vorkommenden kolloiddispersen Stoffe negativen Ladungssinn hat. Um diese Frage näher zu ergründen, wurde ein Versuch angesetzt, bei dem der Rüben-Preßsaft unter den gleichen Bedingungen wie bei den vorigen Versuchen zunächst durch Zugabe von Essigsäure auf einen pH-Wert von etwa 4,4 gebracht wurde. Das Filtrat von der essigsauren Koagulation wurde mit Kalilauge auf pH = 11,0 alkalisiert, und beide Koagele wurden getrocknet und gewogen. Aus 300 ccm wurden auf diese Weise folgende Koagel-Mengen erhalten:

Durch Koagulation im sauren Gebiet 2,398 g.
Durch Koagulation im alkalischen Gebiet 0,254 g oder auf 100 ccm Saft 0,799 und 0,085 g.

Die Erscheinungen bei der Koagulation waren ähnlich wie ich sie vorhin beschrieben habe. Sowohl im sauren als auch im alkalischen Gebiet setzte die Ausflockung fast augenblicklich ein. Das Filtrat von der Koagulation mit Säure erschien mit bloßem Auge optisch leer. Sofort nach Zugabe der Kalilauge dunkelte es stark nach. Das Filtrat von der zweiten Koagulation war dunkel und undurchsichtig.

Bei einem weiteren Versuch wurde der Saft wieder unter Einhaltung der erwähnten Koagulationsbedingungen zuerst auf pH = 11,0 alkalisiert, und das Filtrat dann durch Zusatz von Essigsäure auf pH = 4,4 angesäuert. Hierbei wurden aus 300 ccm Saft nachstehende Mengen an koagulierten Kolloiden gewonnen:

Durch Koagulation im alkalischen Gebiet 0,799 g.
Durch Koagulation im sauren Gebiet 1,850 g.
oder auf 100 ccm Saft 0,266 und 0,617 g.

Bei Zugabe der Säure zu dem Filtrat von der Koagulation im alkalischen Gebiet hellte sich die Lösung sofort wesentlich auf und nahm eine schmutzig-graue Farbe an. Alsbald war auch das Auftreten feiner Flocken bemerkbar. Diese Flocken wuchsen jedoch im Laufe der Koagulation nicht zu gröberen Gebilden zusammen, sondern behielten ihre feine Zerteilungsform bei. Sie füllten die ganze Lösung aus und setzten sich, wie ein Nebenversuch zeigte, selbst nach 24-stündigem Stehen nur wenig ab.

Die vorgenannten Versuche beweisen ganz einwandfrei, daß der überwiegende Teil der in Rüben-Preßsäften vorhandenen kolloiddispersen Stoffe negativen Ladungssinn hat. Daneben enthalten derartige Säfte amphotere Kolloide, also solche kolloiddispersen Substanzen, die je nach dem pH des Dispersionsmittels negativ oder positiv geladen sind, und nur ein verhältnismäßig geringer Teil besteht aus elektropositiven Kolloiden. Ob die kolloiddispersen Stoffe in den Diffusionssäften des Betriebes ähnlich zusammengesetzt sind wie die in den künstlich hergestellten Preßsäften, müssen spätere Forschungen zeigen. Bisher ist zwischen Preßsäften und Diffusionssäften nur der Unterschied bekannt, daß erstere mehr koagulierbare Stoffe enthalten als letztere. Das geht aus den Arbeiten von Vasatko hervor. Das kann man ferner aus den Versuchen von Spengler und Hirschmüller[8]) entnehmen, nach denen Säfte aus einem Preß- und Brühverfahren wesentlich mehr kolloiddisperse Substanzen mit sich führen als gewöhnliche Diffusionssäfte.

Aus den Farbänderungen während der Koagulation und aus der Farbe der Koagele auf den Ladungssinn der farbgebenden Kolloide zu schließen ist schwierig. Zunächst verleitet die Tatsache, daß sich der schwarze, undurchsichtige Saft während der Koagulation durch Kationen stark aufhellt, zu der Annahme, daß die schwarzen Farbstoffe negativen Charakter haben. Das getrocknete Koagel von der Flockung durch Anionen zeigt dann jedoch die gleiche tiefschwarze Farbe wie das getrocknete Koagel von der Flockung durch Kationen. Die schwarzen Farbstoffe des Rübensaftes werden also auch wieder durch Säuren und durch Basen koaguliert. Die starke Aufhellung während der Koagulation in saurer Lösung ist nur teilweise auf die Ausflockung der Farbstoffe, in erster Linie

[8]) Spengler und Hirschmüller, Kolloide in Zuckerfabriksprodukten, Z. Wirtschaftsgr. Zuckerind. **91**, 29 (1941).

dagegen auf das Ausscheiden des größten Teils der kolloiddispersen Substanzen, durch die der Saft trübe ist, zurückzuführen. Durch die Koagulation wird der Saft klar und dadurch erscheint er heller. Koaguliert man zuerst mit Säure und dann im Filtrat von der sauren Koagulation mit Lauge, so hat das Koagel von der letzten Flockung keine tiefschwarze Farbe, sondern es ist dunkelbraun gefärbt. Hiernach enthält der Rübensaft neben der kolloiddispersen schwarzen Komponente eine kolloiddisperse braune Komponente, die durch Säuren nicht ausgeflockt wird. Bei der einfachen Koagulation mit basischer Flüssigkeit wird der braune Farbstoffanteil durch den schwarzen Farbstoff verdeckt. Diese braune Farbstoffkomponente ist uns übrigens vorhin bei den Peptisationsversuchen mit den durch Elektro-Ultrafiltration ausgeschiedenen Kolloiden schon einmal begegnet. Aus meinen Beobachtungen aus der Elektro Ultrafiltration von Diffusionssäften und aus diesen Versuchen kann man ermessen, welch ein kompliziert zusammengesetztes System der Farbstoff des ungereinigten Rübensaftes ist. Die weitere Erforschung dieses Farbstoffes gehört mit zu den interessantesten Problemen der wissenschaftlichen Chemie und der Kolloidchemie der Zuckerindustrie.

Nachdem feststeht, daß es sich bei den kolloiddispersen Stoffen in ungereinigten Rübensäften vorwiegend um negative und amphotere Kolloide handelt, leuchtet es ein, warum durch die Saftreinigungsverfahren, die sich zunächst einer Säure und dann erst des Kalkes bedienen, bezüglich Farbe und Filtrationsfähigkeit ein besserer Reinigungseffekt erzielt wird. Es ist eigenartig, daß durch das übliche Reinigungsmittel der Zuckergewinnungstechnik, den Kalk, sowohl die durch Kationen als auch die durch Anionen koagulierbaren Kolloide ausgeflockt werden, eine Erkenntnis, die wir ebenfalls Vasatko[9]) verdanken. Man kann sich dieses theoretisch so erklären, daß bei der Koagulation durch $Ca(OH)_2$ beide Ionenarten beteiligt sind und auf diese Weise eine additive Wirkung entsteht. Außerdem können Adsorptionsvorgänge dabei eine Rolle spielen. Wesentlich ist aber, daß nach den Untersuchungen von Vasatko durch $Ca(OH)_2$ stets nur ein Teil der kolloiddispersen Stoffe, die im sauren und alkalischen Gebiet koagulieren, ausgeflockt wird. Durch Koagulation mit $Ca(OH)_2$ als Koagulator erhält man also niemals die Summe der durch Säuren und Alkalien koagulierbaren Kolloide, sondern entsprechend weniger. Die vom wissenschaftlichen Standpunkt beste Methode zur Reinigung des Rübensaftes ist also die, bei der mit Hilfe einer Säure zuerst die durch Kationen koagulierbaren Kolloide ausgeflockt werden, worauf dem Saft nach Entfernung dieses Koagels Kalkmilch zugegeben wird.

III. Versuche mit Dünnsaft von den II. Filterpressen

Im normalen Betriebe der Zuckerfabrik wird der Saft nach der II. Saturation mit Kohlendioxyd über Filterpressen filtriert und anschließend sofort einer Nachfilterung über Niederdruck-Beutelfilter unterzogen. Obgleich der von den Filterpressen ablaufende Saft völlig klar erscheint, findet man auf den Filterbeuteln einer stark wasserhaltige, gummiartige Schleimschicht, die eine dunkelgraue Farbe hat und fest an den Baumwollbeuteln haftet. Die kolloide Dispersität dieses Schleimes geht aus seinem starken Wasserbindungsvermögen hervor. Selbst durch Abnutschen auf einem mit gewöhnlichem weißen Filtrierpapier ausgelegten Büchner-Trichter unter Anwendung hoher Luftleere konnte man die Flüssigkeit nicht von ihm trennen. Dieses starke Wasserbindungsvermögen ist eine typische Eigenschaft der Koagele. Bekanntlich adsorbieren Proteine, Kieselsäure, Eisenoxyd usw. ein Vielfaches ihres Eigengewichtes an Wasser und geben dieses nur ab, wenn sie getrocknet werden.

Ich ließ in meinem Laboratorium vier zu verschiedenen Zeiten entnommene Proben dieses abgefilterten Schleimes, der einen Wassergehalt von 80,0 bis 80,95% hatte, analysieren und erhielt dabei auf 100 Teile Trockenmasse gerechnet folgende Ergebnisse[10]):

Organische Stoffe	79,69 bis 86,45%
davon Zucker	48,60 bis 62,00%
Anorganische Stoffe	20,31 bis 13,55%
Gesamtstickstoff	2,83 bis 4,14%
Kalziumkarbonat	7,96 bis 15,77%

Die Asche bestand auf 100 Teile Trockenmasse aus:

Kalk (CaO)	7,12 bis 11,35%
Kieselsäure (SiO_2)	0,37 bis 0,58%
Eisenoxyd und Tonerde ($Fe_2O_3 + Al_2O_3$)	0,35 bis 1,66%

Der Hauptteil des auf den Dünnsaftfilterbeuteln abgefangenen Schleimes setzt sich also aus organischen Stoffen zusammen und von diesen ist wieder die größere Menge Zucker. Bei den restlichen organischen Substanzen handelt es sich zu etwa 10—15% um Stickstoffverbindungen und zwar vorwiegend um solche eiweißartiger Natur. In einer Probe wurde der Gehalt an Eiweiß-Stickstoff zu 3,16% gefunden bei einem Gesamtstickstoffgehalt von 3,39%. Dieser verhältnismäßig hohe Gehalt an eiweißartigen Stoffen ist bemerkenswert. Er zeigt, daß die Proteine durch die übliche Saftreinigung mit Kalk und Kohlensäure nur unvollständig entfernt werden. Daß der nachgewiesene Eiweißstickstoff aus Spaltungsprodukten der Eiweißkörper besteht, ist nicht anzunehmen. Es ist bekannt, daß sich beispielsweise die Peptone und Polypeptide bezüglich ihrer Dialysierbarkeit nicht mehr von molekulardispersen Stoffen unterscheiden. Sie werden daher auch durch die kolloide Filterschicht auf den Filterbeuteln hindurchgehen. Allein die Albumosen werden von derartigen Filterschichten zurückgehalten. Ich hatte geglaubt, daß ein Teil der gallertartigen Ablagerungen Peptinstoffe wären. Es wurde jedoch kein Pektin gefunden.

Es ist weiterhin denkbar, daß sich in dem Schleim auf den Filterbeuteln Kalksalze organischer Säuren befinden, die im gereinigten Saft stets enthalten sind und von denen man annimmt, daß sie teilweise kolloider Natur sind. Es ist auch möglich, daß ein Teil der organischen Substanz des Filterschleims aus Zucker besteht, der an Kalk oder Alkalien gebunden, also als Saccharat vorhanden ist. Saccharate haben ebenfalls den Charakter von Kolloiden. Die Hauptmenge der nicht im einzelnen nachgewiesenen organischen Stoffe wird aber Zucker sein, der bei der Vorbereitung zur Polarisation nicht in Lösung gegangen ist, weil er von den stark oberflächenaktiven Kolloiden energisch festgehalten wird.

[9]) Vasatko, Koagulation im Rübensaft. V. Basisches Gebiet. Einfluß des Kalkes; Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. **59**, 313, 327 (1934/35).

[10]) Gundermann, Zur Kenntnis der Nachfiltration des Dünnsaftes und der Filtration des Dicksaftes, Zbl. Zuckerind. **1942**, 247.

Der anorganische Anteil des Schleimes wird zu mehr als 50% aus Kalziumkarbonat gebildet. Nur ein verhältnismäßig geringer Prozentsatz wurde als Eisenoxyd und Tonerde und als Kieselsäure ermittelt. Die Anwesenheit von Eisenoxyd, Tonerde und Kieselsäure beweist, daß diese Kolloide die Stationen der Saftreinigung passieren, ohne vollständig ausgeschieden zu werden. Daß die Hauptmenge der organischen Stoffe aus Kalziumkarbonat besteht, ist verwunderlich. Nach den Anschauungen der klassischen Chemie ist Kalziumkarbonat ein Kristalloid, das in wässerigen Lösungen ionisiert ist. Ionendisperse Substanzen gehen aber selbst durch die dichtesten Filterschichten hindurch. Kalziumkarbonat ist in Wasser schwer löslich. Die Löslichkeitsverhältnisse, die durch das System $CaCO_3 - CO_2 - H_2O$ gekennzeichnet sind, sind sehr kompliziert und werden, obgleich sich zahllose Forscher mit diesem Problem beschäftigt haben, keineswegs restlos beherrscht. Noch verwickelter liegen die Dinge in Dünnsäften, in denen Kalziumkarbonat, Kalziumhydrokarbonat und Verbindungen von Zucker und Kalziumkarbonat (Zuckerkalkkarbonat) zugegen sein können.

Es ist wahrscheinlich, daß sich in dem turbulent strömenden Saft ein Teil Bikarbonat zu Karbonat umsetzt und letzteres sich auf der Schleimschicht der Filterbeutel abscheidet. Damit ist jedoch die verhältnismäßig große Menge an $CaCO_3$ in dem Filterschleim nicht erklärbar. Es ist daher die Vermutung nicht von der Hand zu weisen, daß sich ein Teil des Kalziumkarbonats im Dünnsaft in kolloider Dispersität befindet. Allerdings ist der wissenschaftlichen Kolloidchemie die Darstellung von Kalziumkarbonat-Hydrosolen bisher nicht geglückt. In Zuckerlösungen sind die Löslichkeitsverhältnisse jedoch andere als im Wasser, und zwar fällt die Löslichkeit des $CaCO_3$ mit steigender Temperatur und steigender Konzentration der Zuckerlösung. Die Bildung von Kalziumkarbonat-Mizellen heißen Zuckerlösungen ist also denkbar.

In einem weiteren Versuch wurden 7 Liter Saft von den II. Filterpressen in dem vorhin beschriebenen Elektro-Ultrafiltergerät nach Bechhold-König der Elektro-Ultrafiltration unterworfen. Die Membran wurde wie üblich aus einer 5%igen Eisessigkollodium-Lösung hergestellt und mit Wasser koaguliert. Die Filtrationsdauer betrug 15,5 Minuten/100 ccm Saft. Die Filtration verlief also wesentlich schneller als bei Rohsaft. Die Stromstärken und Spannungen schwankten zwischen 0,37—0,21 Ampère und 40—62 Volt. Nach der Vorschrift soll man eigentlich den Strom hindurchgehen lassen, bis die Spannung auf Netzspannung gestiegen ist. Das war bei diesem Versuch nicht möglich, weil der Stromkreis unterbrochen wurde, sobald kein Saft mehr nachgefüllt wurde und die Oberfläche der Flüssigkeit unter den Boden des Ballonfilters sank.

Der filtrierte Saft war nicht einheitlich. Er wurde der Fabrikation literweise während der gesamten Filtrationsdauer entnommen, denn der Zweck dieser Versuche war eigentlich, eine größere Menge des vorhin genannten Schleimes zu gewinnen, der im Großbetriebe in den Beutelfiltern abgefangen wird. Dieses gelang leider nicht, weil hierzu eine Zeit von mehreren Tagen notwendig gewesen wäre. Der Versuch wurde darum abgebrochen. Auf der Ultrafiltermembrane hatte sich eine dünne Schleimschicht von grauer Farbe abgesetzt. Sie wurde nicht untersucht, weil ihre Menge zu gering war.

Das Elektro-Ultrafiltrat aus der Saugflasche unter dem Anodenraum hatte dieselbe goldgelbe Farbe wie der Ausgangssaft, nur erschien er noch klarer und feuriger. In der Vorlage der Vakuumleitung aus dem Ballonfilter (Kathodenraum) befand sich eine farblose, etwas getrübte Flüssigkeit, die in ihrem Aussehen einer reinen Raffinadelösung ähnelte. Die Reaktion des Saftes aus dem Anodenraum war stark sauer, die Reaktion der Flüssigkeit aus dem Kathodenraum war stark alkalisch. Diese Erscheinung ist, wie ich bereits an anderer Stelle dieser Abhandlung darlegte, auf die elektrolytische Zersetzung der im Saft enthaltenen Salze und des Wassers zurückzuführen. Die stark alkalische Reaktion der Kathodenflüssigkeit hat ihre Ursache auch darin, daß sich die aus den Alkalisalzen abgespaltenen Alkalien an der Kathode sammeln. Auffallend war der angenehme esterartige Geruch des Saftes aus dem Anodenraum. Es besteht die Möglichkeit, daß sich aus den Karbonsäuren in einem verwickelten Reaktionsverlauf Ester gebildet haben.

Nach Abbruch des Versuches wurden beide Elektro-Ultrafiltrate untersucht. Die Ergebnisse sind in Zahlentafel 2 zusammengestellt.

Zahlentafel II. Elektro-Ultra-Filtration von Dünnsaft v. d. II. Filterpressen

	Brix	Polarisation	Reinheitsquot.	pH	Azidität % CaO	Alkalität % CaO	Farbe o St/ 100 Brix	Kalksalze % CaO	Kalksalze gCaO/ 100 Brix	Asche %	Asche g/100 Brix
Filtrat. v. d. Anode	16,4	15,27	93,1	3,2	0,147	—	15,7	0,004	0,024	0,32	1,95
Filtrat. v. d. Kathode	16,6	14,12	85,0	üb. 12	—	0,483	farblos	0,002	0,012	2,05	15,05

Das Elektro-Ultrafiltrat von der Anode entspricht, abgesehen von seinem hohen Säuregehalt, einem guten Dünnsaft. Da der Ausgangssaft nicht untersucht war, lege ich als Vergleichsmaßstab den Tagesdurchschnitt des Dünnsaftes von den II. Filterpressen zugrunde. Dieser hatte einen Reinheitsquotienten von 92,5, einen pH-Wert von 9,1, eine Farbe von 14,5° Stammer/100 Brix, einen Kalksalzgehalt von 0,052 g CaO/100 Brix und einen Aschengehalt von 2,20 g/100 Brix. Der Saft von der Anode ist also im Ganzen verbessert worden, nur die Farbtiefe hat etwas zugenommen. Der Gehalt an Kalksalzen hat in beiden Elektro-Ultrafiltraten bedeutend abgenommen. Demnach ist ein wesentlicher Teil der Kalksalze von dem Ultrafilter zurückgehalten worden, womit bewiesen ist, daß sich diese Verbindungen im Dünnsaft teilweise in kolloiddispersem Zustand befinden. Das starke Ansteigen des Aschengehaltes in dem Elektro-Ultrafiltrat von der Kathode hat seine Ursache in erster Linie in dem vorhin erwähnten Ansammeln der Alkalien. Besonders interes-

sant ist, daß dieses Filtrat völlig farblos ist. Alle Farbstoffe in gereinigten Zuckersäften wandern demnach zur Anode. Sie stimmen in dieser Beziehung mit dem Karamel überein, das ebenfalls negativ geladen ist. Ob diese Farbstoffe Semikolloide sind oder ob sie eine molekulare Dispersität besitzen, vermag ich vorläufig nicht zu entscheiden. Jedenfalls dialysieren die Farbstoffe aus Dünnsäften, wovon ich mich durch einen Nebenversuch überzeugen konnte. Bei diesem Versuch unterwarf ich Dünnsaft in einer Schweinsblase 5 Tage lang der Dialyse. Nach Entleeren des Saftes aus der Blase stellte ich fest, daß er bedeutend heller geworden war. Seine Farbzahl war von 14,8° Stammer/100 Brix auf 8,6° Stammer/Brix zurückgegangen.

IV. Versuche mit geschwefeltem Dünnsaft

Ein unglasierter, poröser Porzellantiegel wurde in bekannter Weise durch Ausgießen mit einer 5%igen Eisessigkollodium-Lösung imprägniert und das so gebildete Ultrafilter mit Wasser koaguliert. In diesem Ultrafilter wurden 1.000 ccm geschwefelter Dünnsaft der Ultrafiltration unter Luftleere unterworfen. Die Filtrationsdauer betrug für 100 ccm Saft 80 Minuten. Der Reinheitsquotient des Saftes stieg durch die Ultrafiltration von 92,8 auf 93,4. Der Kalksalzgehalt verminderte sich nur unwesentlich, die Farbtiefe ging dagegen von 15,0° Stammer/100 Brix bei einer unveränderten pH-Zahl von 8,5 auf 11,3° Stammer/100 Brix zurück. Diese Aufhellung hatte ihre Ursache weniger in der Entfernung von Farbstoffen als in der Absiebung von ultramikroskopisch feinen Teilchen, die zwar in dem Saft mit dem bloßen Auge nicht wahrnehmbar sind, diesem aber doch ein dunkleres Aussehen geben. Es war auffallend, wieviel feuriger der schon vorher völlig klar erscheinende Saft nach der Ultrafiltration war.

Auf der Membran befand sich eine grau-weiße Substanz, die sich fettig anfühlte und nach 12-stündigem Stehen eine braune Farbe annahm. Es kann sich bei dieser Substanz aber nicht um Fette oder Lipoide handeln, weil diese in Alkohol und Äther löslich sind, während die Ablagerung auf dem Ultrafilter in Alkohol und Äther unlöslich war. Wegen der geringen Menge wurde sie nicht weiter untersucht. Die Bräunung der abfiltrierten Substanz deutet auf das Vorhandensein von Eisen hin. Man kann auch vermuten, daß sie Pektinstoffe mit sich führte, da Dünnsaft in geringen Mengen Pektine enthalten kann, wie Hindenburg und ich[11]) nachgewiesen haben.

V. Versuch mit Nachzuckerlösung

Der zur Bereitung der Lösung verwendete Zucker war ein besseres II. Erzeugnis, das bei 92,8 Polarisation einen Aschengehalt von 1,7% hatte. Die Lösung hatte vor der Ultrafiltration 19,3 Brix und eine Farbzahl von 47,1° Stammer/100 Brix. Sie wurde durch ein gleiches Ultrafilter wie bei Versuch IV filtriert. Die Filtrationsdauer betrug für 100 ccm Lösung 186 Minuten. Nach der Ultrafiltration wies die Lösung eine scheinbare Trockensubstanz von 19,9 Brix und eine Farbzahl von 38,1° Stammer/100 Brix auf. Diese Farbverbesserung ist ebenso wie bei IV in erster Linie auf das Abfiltrieren kolloiddisperser Substanzen, die mit dem bloßen Auge nicht wahrnehmbar sind, und nur zu einem geringen Teil auf die Entfernung färbender Stoffe zurückzuführen. Daß aber auch etwas Farbstoffe entfernt worden sind, zeigt die Ablagerung auf dem Ultrafilter, die grau-braun gefärbt war.

VI. Versuche mit Melasse

In der Melasse, dem abgeschleuderten Sirup von der letzten Kristallisationsstufe, reichern sich alle aus der Rübe in den Saft übergegangenen Nichtzuckerstoffe an, soweit sie nicht in den verschiedenen Stadien der Saftreinigung ausgeschieden sind. In der Melasse finden sich daher auch die kolloiddispersen Stoffe in verhältnismäßig großer Menge. Eine normale Melasse enthält ungefähr ebensoviel Kolloide wie der Rohsaft, doch ist die chemische Zusammensetzung und der Dispersitätsgrad der kolloiddispersen Substanzen in der Melasse ganz anders als in dem ungereinigten Diffusionssaft. Der Dispersitätsgrad der in den verschiedenen Zwischenerzeugnissen enthaltenen Kolloide ändert sich im Laufe der Fabrikation, weil während des ganzen Fabrikationsganges Veränderungen der Konzentration des Zuckers und der Nichtzuckerstoffe stattfinden, durch die die Stabilität der Kolloide beeinflußt werden kann. Bei den meisten kolloiddispersen Stoffen wird der Zerteilungsgrad abnehmen. Dieses kann man aus den optischen Erscheinungen folgern, wenn man z. B. Dicksaft und eine Melasselösung gleicher Dichte miteinander vergleicht. Ersterer erscheint bei Betrachtung mit bloßem Auge klar und durchsichtig, während letztere infolge Vergrößerung und Aggregation der Teilchen getrübt ist.

Die kolloiddispersen Stoffe der Melasse sind bisher am besten erforscht. Den wertvollsten Beitrag hierzu hat Brodowski[12]) geliefert, der die Melasse einer polnischen Weißzuckerfabrik dialysierte und dabei 1,07% kolloiddisperse Substanzen fand. Er stellte fest, daß mehr als 85% der dunklen Farbe der Melasse durch Kolloide verursacht werden, und zwar sind hauptsächlich die irreversiblen Kolloide Träger der Melassefarbe. 72,6% der Melassefarbe werden durch irreversible und nur 13% durch reversible Kolloide bewirkt. Aus dem irreversiblen Anteil isolierte Brodowski eine Säure, die mit der stark färbenden Fuskazinsäure Ähnlichkeit hat. Alle farbigen Melassekolloide wandern im elektrischen Feld zur Anode, haben also negative Ladung. Die Farbe einer Melasselösung wächst mit steigendem pH. Der Farbunterschied zwischen einer stark sauren Lösung (pH = 2,0) und einer stark alkalischen Lösung (pH = 10,5) beträgt etwa 150° Stammer. Sowohl die irreversiblen als auch die reversiblen Kolloide in der Melasse enthalten Stickstoff. Den Stickstoffgehalt des irreversiblen Anteils ermittelte Brodowski zu 7,5—8,7%, den des reversiblen Anteils zu nur 4%. Eiweißartige Körper konnten nicht nachgewiesen werden. Dagegen war in beiden Anteilen Phosphorsäure anwesend, in dem reversiblen Anteil jedoch nur wenig. Von den meisten Schwermetallsalzen wurden die Kolloide der Melasse gefällt. Die Erdalkalisalze hatten nur eine geringe ausfällende Wirkung.

Eine gute Methode zum Abscheiden der kolloiddispersen Stoffe aus technischen Zuckerlösungen ist die Dialyse, der sich auch Brodowski bei seinen vorgenannten Versuchen bediente. Ihre

[11]) Gundermann und Hindenburg, Über Pektinstoffe im Gange der Zuckerfabrikation, Zbl. Zuckerind. **1939**, 263.

[12]) Brodowski, Über Kolloide in der Melasse, Kolloid-Beih. **29**, 261 (1929).

Nachteile sind, daß sie sehr lange dauert und große Wassermengen erfordert. Sie ist daher nur für eingehende wissenschaftliche Untersuchungen geeignet. Brodowski arbeitete mit einem Sterndialysator, der etwa 1 kg Melasse faßte, und mit einem Gutbierschen Schnelldialysator mit einem Fassungsvermögen von etwa 2,5 kg Melasse. Die Zeit des Dialysierens dauerte bei beiden Apparaten 140—160 Stunden. Der Wasserverbrauch betrug bei dem ersten Apparat 140—170 Liter, bei dem zweiten Apparat 200—270 Liter. Als Dialysiermembranen wurde Pergamentpapier verwendet, durch das Kongorubin noch langsam hindurchging, während Kongorot nicht mehr dialysierte. Sazavsky[13]) arbeitete bei Versuchen zum Gewinnen der Kolloide aus Melasse zunächst mit Kollodiumbeuteln, bei denen er jedoch die Beobachtung machte, daß sie einen Teil der kolloiddispersen Substanzen hindurchlassen. Er dialysierte dann durch Schweinsblase. Diesen Versuch mußte er nach einer Woche abbrechen, weil sich in dem Dialysat grünliche Pilze angesiedelt hatten. Dedek[14]), der Membranen aus Kollodium verwendete, glaubt nicht, daß sie alle kolloiddispersen Stoffe zurückhalten. Er nimmt dieses auf Grund der Beobachtung an, daß die kolloiddispersen Substanzen zu Beginn der Dialyse infolge der hohen Konzentration der Saccharose und der kristalloiden Nichtzuckerstoffe verhältnismäßig leichter dialysierten als im fortgesetzten Stadium der Dialyse.

Bei einem Dialysierversuch, den ich ansetzte, füllte ich eine stark verdünnte Melasselösung von etwa 12,5 Brix in eine Schweinsblase und hängte diese in destilliertes Wasser ein. Nach 24 Stunden war die Außenflüssigkeit tief braun gefärbt. Sie wurde jetzt gewechselt. Auch das neue Wasser färbte sich braun, doch war die Färbung nicht mehr so intensiv wie in den ersten Stunden der Dialyse. Die Dialyse wurde im ganzen über 5 Tage ausgedehnt, und während dieser Zeit die Außenflüssigkeit 5 Mal erneuert. Bei jedem Wechsel war das Wasser heller. Mit fortschreitender Dialyse läßt also die Diffundierbarkeit der Melassefarbstoffe nach. Die in der Blase verbliebene Melasselösung war wesentlich aufgehellt und hatte die goldgelbe Farbe eines Dünnsaftes angenommen. Im übrigen war sie durch Ausscheidungen stark getrübt. Meine Beobachtungen stehen im Gegensatz zu den Ergebnissen von Brodowski und von Sazavsky. Während Brodowski 85% der Melassefarbstoffe als Kolloide anspricht, weil sie in den Zellen seiner Dialysatoren zurückblieben, und bei Sazavsky die Innenflüssigkeit der Blase eine braune Farbe aufwies, woraus er folgert, „daß ein Teil der Farbstoffe durch die Membrane aufgehalten wurde", dialysierte bei meinem Versuch die Hauptmenge der Farbstoffe durch die tierische Membrane in die Außenflüssigkeit. Worauf dieser Gegensatz zurückzuführen ist, muß vorläufig ungeklärt bleiben. Wahrscheinlich war der Dispersitätsgrad der Farbstoffe in der von mir verwendeten Rohzuckermelasse ein anderer als in den von Brodowski und Sazavsky verwendeten Melassen aus Weißzuckerfabriken. Wie wir aus der wissenschaftlichen Kolloidchemie wissen, genügen unter Umständen geringe Änderungen in der chemischen Zusammensetzung der Dispersionsflüssigkeit, um einem Kolloid einen anderen Dispersitätsgrad zu verleihen. Zwischen Teilchendurchmesser und Diffusionsvermögen besteht aber bekanntlich ein ganz einfacher Zusammenhang in der Form, daß mit fallendem Teilchendurchmesser die Diffundierbarkeit zunimmt. Sind die Kolloide also infolge bestimmter Konzentrationen von Elektrolyten im Dispersionsmittel in hochdisperser Form vorhanden, so ist es möglich, daß dieselben dialysieren, während bei anderen Konzentrationen der Elektrolyte im Dispersionsmittel der Teilchendurchmesser so groß sein kann, daß die Kolloide in der Dialysierzelle verbleiben.

Der hochdisperse Zerteilungsgrad eines Teils der Melassefarbstoffe geht auch aus dem Verhalten von Melasselösungen bei der Ultrafiltration hervor. Sehr dichte Ultrafeinfilter, mit denen Br. Brukner[15]) selbst molekulardisperse Stoffe wie Galactose, Saccharose und Raffinose anreichern konnte, hielten nicht alle Melassefarbstoffe zurück. Interessant sind in diesem Zusammenhang auch die Filtrationsversuche von Spengler und Hirschmüller[8]) an Membranfiltern und Ultrafeinfiltern, aus denen hervorgeht, daß die Melasse ebenso wie alle anderen technischen Zuckerlösungen Teilchen jeder Größe, angefangen von groben Suspensionen bis zu den ultramikroskopisch nicht mehr sichtbaren Amikronen, enthält und daß kein Teilchendurchmesser besonders vorherrscht. Sogar ein Ultrafeinfilter, daß auf Eiweißdichte geprüft war und Kongorot abfiltrierte, ließ Kolloide von Zuckerfabrikserzeugnissen in ganz erheblichen Mengen durch.

Ich arbeitete mit Membranfiltern nach Zsigmondy-Bachmann, mit Ultrafeinfiltern nach Zsigmondy und mit Cellafiltern nach Zsigmondy-Kratz, und zwar benutzte ich Filter von 15 cm Durchmesser, die in einen Porzellan-Trichterapparat PA 15 eingespannt wurden. Trichter-Apparat und Filter waren von der Membranfiltergesellschaft Sartorius-Werke A.G. in Göttingen geliefert worden. Filtriert wurde unter Vakuum. Zunächst stellte ich für eine Melasselösung von etwa 25 Brix die Durchlaufszeiten fest und ermittelte dabei für je 100 ccm folgende Werte:

Membranfilter schnell	55 Minuten
Membranfilter mittel	155 Minuten
Membranfilter fein	200 Minuten
Ultrafeinfliter fein	270 Minuten
Ultrafeinfilter eiweißdicht	395 Minuten

Ultrafeinfilter feinst erwies sich als ungeeignet, weil 25%ige Melasselösung überhaupt nicht hindurchlief.

Die verwendete Melasselösung hatte folgende analytische Daten:

Brix: 24,7 Polarisation: 16,0
Kalkgehalt: 0,041% CaO pH 9,3
Farbe: 332° Stammer/100 Brix

Die Dichte und Polarisation wurden durch die Filtration über die verschiedensten Membran- und Ultrafilter überhaupt nicht verändert. Allein der Gehalt an Kalksalzen verminderte sich etwas, und zwar ging der Kalkgehalt um eine Kleinigkeit von 0,041 auf 0,037 bis 0,038% CaO zurück. Auch die Farbveränderungen waren unbedeutend. Bei der Filtration durch Membranfilter „mittel" betrug die Farbe des Filtrats 313° Stammer/100 Brix, bei der Filtration durch Cellafilter „mittel 321" und bei der

[13]) Sazavsky, Über die Oberflächenspannung der Zuckerfabriksäfte, Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. **50**, 423 (1925/26).

[14]) Dedek, Der Ursprung und das Wesen der Melasse, Z. Ver. dtsch. Zuckerind. **77**, 495 (1927).

[15]) Br. Brukner, Untersuchungen an Ultrafeinfiltern, Z. Ver. dtsch. Zuckerind. **76**, 419 (1926).

Filtration durch Ultrafeinfilter „grob" 318° Stammer/100 Brix. Diese Farbaufbesserungen sind in erster Linie wieder darauf zurückzuführen, daß die trüben Bestandteile entfernt worden sind.

Bei zwei weiteren Versuchen verwendete ich abermals Kollodiummembranen, die nach der Methode von Bechhold mit Hilfe einer 5%igen Eisessigkollodium-Lösung angefertigt und in kaltem Wasser koaguliert waren. Die bei dem ersten Versuch mit einer Durchlaufszeit von 290 Minuten je 100 ccm filtrierte Melasselösung hatte vor der Filtration eine Dichte von 25,6 Brix, einen pH-Wert von 8,5 einen Kalkgehalt von 0,068% CaO und eine Farbzahl von 370° Stammer/100 Brix. Der Rückgang der Dichte und des Aschengehalts durch die Ultrafiltration war unwesentlich, dagegen ging der Kalkgehalt von 0,063 auf 0,046% CaO und die Farbzahl bei unverändertem pH von 370 auf 275° Stammer/100 Brix zurück. Auch bei dem zweiten Versuch mit einer anderen Melasselösung von 26,4° Brix lag die Abnahme der Dichte und des Aschengehalts innerhalb der analytischen Fehlergrenzen. Die Farbzahl nahm bei pH = 8,7 nur von 388 auf 352° Stammer/100 Brix ab. Der Kalkgehalt wurde nicht bestimmt. Die Farbe des Niederschlages war bei beiden Versuchen nicht gleich. Bei dem ersten Versuch, bei dem sich die Farbe der Melasselösung durch die Ultrafiltration um mehr als 25% verminderte, war die Farbe des Niederschlages auf dem Ultrafilter nach dem Auswaschen schokoladenbraun, bei dem zweiten Versuch, bei dem die Farbe der Melasselösung durch die Ultrafiltration noch nicht einmal um 10% abnahm, war die Farbe der abfiltrierten Kolloide nur grau-braun. Aus diesen beiden Versuchen kann man folgern, daß der Dispersitätsgrad der farbgebenden Substanzen in technischen Zuckerlösungen von Jahr zu Jahr wechselt, denn es handelte sich bei den für diese Versuche verwendeten Melassen um zwei verschiedene Jahrgänge. Bemerkenswert ist noch, daß die Riechstoffe der Melasse, die ihr den charakteristischen Geruch verleihen, durch Ultrafiltration teilweise entfernt werden. Bei beiden Versuchen hatten die Ultrafiltrate einen wesentlich angenehmeren Geruch als die Ausgangslösungen. Die Membran mit den abfiltrierten Kolloiden von dem zweiten Versuch wurde nach dem Auswaschen verascht. Die sich hierbei entwickelnden Gase rochen anfangs nach gebranntem Kaffee, später war deutlich Geruch nach verbranntem Eiweiß feststellbar. Eine qualitative Prüfung der hellgrauen Asche ergab, daß sie vorwiegend aus Ca bestand; daneben waren Al und Fe vorhanden.

Flockungsversuche, die ich vor 19 Jahren ausführte[16]), zeigten, daß sich in Rübenzuckermelassen negative Kolloide befinden, die durch verschiedene Säuren koagulierbar sind. Für Salzsäure liegt das Optimum, sowohl was die Geschwindigkeit als auch, was die Menge der geflockten Koagele anbetrifft, in der Nähe von pH = 3,2, doch genügt schon eine über der Inversionsgrenze (bei pH = 7,0) liegende Ionenkonzentration um einen Teil der Kolloide zu koagulieren. Die Flockungsgeschwindigkeit und die Teilchengröße werden durch Wärme und Anwesenheit grober disperser Teilchen gefördert. Ferner übt die Dichte der Melasselösung bis 40% Trockensubstanz einen beschleunigenden Einfluß auf die Koagulation aus. Oberhalb 40% nimmt dieser Einfluß wieder ab. Die Menge der Koagele war gering. Es wurden maximal 0,067% kolloiddisperse Substanzen koaguliert, die zum überwiegenden Teil irreversibler Natur waren. Vergleicht man diese Zahl mit der von Brodowski angegebenen (1,07%), so kommt man zu dem Ergebnis, daß in der Melasse Stoffe zugegen sind, die den größten Teil der Kolloide vor der Koagulation durch Säuren schützen. Die Menge der geflockten Kolloide vergrößert sich ebenfalls mit steigender Dichte der Melasselösungen. Im Verhältnis zum Trockensubstanzgehalt werden in dünnen Lösungen jedoch mehr Kolloide geflockt als in konzentrierteren. Die Koagulation ist von einer Klärung, Verbesserung der Filtrationsbeschaffenheit und Entfärbung der Lösungen begleitet, die gleichfalls bei pH = 3,2 am stärksten ist. Die aus Melasse durch Säuren erhaltenen Koagele sind immer noch von verhältnismäßig feiner Dispersität. Sie setzen langsam ab und lassen sich durch Schütteln leicht wieder dispergieren. Nach einiger Zeit koagulieren sie abermals, aber diese erneute Koagulation dauert länger als die ursprüngliche Ausflockung nach dem Säurezusatz. Auch diese Erscheinungen deuten auf Schutzwirkungen hin.

Die von mir in den Jahren 1938 und 1939 sowie teilweise noch im Laufe des Krieges durchgeführten Untersuchungen und Versuche zur Klärung der kolloidwissenschaftlichen Grundlagen der Zuckergewinnungstechnik waren wesentlich umfangreicher. Leider sind mir die diesbezüglichen Unterlagen in den letzten Tagen des Krieges mitsamt meinen Laboratoriumsapparaten für die Dispersoid-Analyse und einem Teil meiner kolloid-wissenschaftlichen Bücherei verlorengegangen bzw. vernichtet worden.

Die sowohl von den in dieser Abhandlung zitierten Forschern als auch von mir gewonnenen Ergebnisse geben folgendes Bild von den die in kolloidem Zustand vorliegenden Stoffen, in technischen Zuckerlösungen:

A. Rohe Rübensäfte

1. Die Hauptmenge der in ungereinigten Rübensäften vorkommenden kolloiddispersen Substanzen hat negativen Ladungssinn. Daneben enthalten diese Säfte amphotere Kolloide, und nur ein geringer Teil besteht aus elektropositiven Kolloiden.

2. Die durch Säuren koagulierbaren Kolloide setzen sich zu mehr als 92% aus organischen Stoffen zusammen, während die organischen Stoffe bei den durch Basen koagulierbaren Kolloiden nur etwa 77% ausmachen.

3. Durch Zugabe von Säuren wird der Rübengeruch bedeutend vermindert. Basen haben dagegen auf den Rübengeruch keinerlei Einfluß. Augenscheinlich handelt es sich also bei einem Teil der Riechstoffe roher Rübensäfte um elektronegative Kolloide.

4. Die Farbstoffe ungereinigter Rübensäfte, die aus mehreren Komponenten bestehen, sind zum überwiegenden Teil von kolloider Dispersität. Die Hauptmenge der farbgebenden Kolloide scheint elektronegativ

[16]) Gundermann, Über die Ausflockung von Kolloiden aus Rübenzuckermelassen, Chemiker-Ztg. **53**, 305, 322 (1929).

und irreversibel zu sein. Gerade diese Kolloide erteilen den rohen Rübensäften ihre tiefdunkle Farbe. Nur ein geringer Teil der farbgebenden Kolloide, und zwar eine dunkelbraune Komponente, ist im alkalischen Gebiet koagulierbar. Weiterhin enthalten ungereinigte Rübensäfte einen grünen Farbstoff, der durch dichte Membranen hindurchgeht und amphoteren Charakter hat, sowie einen dunklen Farbstoff, der bei der Ultrafiltration ebenfalls nicht zurückgehalten wird und im elektrischen Feld zur Anode wandert.

5. Durch Erwärmung ist nur ein verhältnismäßig kleiner Teil der kolloiddispersen Substanzen koagulierbar. Dagegen wird durch Säuren die Hauptmenge der Kolloide koaguliert, wobei sich der optimale Koagulationspunkt je nach der verwendeten Säure und der chemischen Zusammensetzung des Saftes zwischen $p_H = 2{,}4$ bis 4,4 bewegt.

6. Obgleich das übliche Saftreinigungsmittel der Zuckergewinnungstechnik, das Kalziumhydroxyd, auf Grund additiver Ionenwirkung positive und negative Kolloide ausflockt, ist diese Art der Saftreinigung nicht vollkommen. Eine vom Standpunkt der Kolloidwissenschaft vollkommene Saftreinigung besteht darin, daß zunächst im sauren Gebiet koaguliert und nach Entfernung des so erhaltenen Koagels Kalkmilch zugegeben wird. Wichtig ist hierbei ferner eine stufenweise Dosierung der Koagulatoren.

B. Gereinigte Rübensäfte

1. Normale gereinigte Rübensäfte erscheinen mit bloßem Auge optisch leer und vollständig klar. Sie enthalten jedoch stets Kolloide von allerdings feinster Dispersität.

2. Zu den Kolloiden gereinigter Rübensäfte, die sich in solcher Dispersität befinden, daß sie von Ultrafiltermembranen zurückgehalten werden, gehört vor allem ein wesentlicher Teil der unter dem Sammelbegriff „organische Kalksalze" zusammengefaßten Substanzen. Weiterhin gehören hierzu Stickstoffverbindungen, vornehmlich eiweißartiger Natur, Kieselsäure, Eisenoxyd und Tonerde. Das Vorhandensein von Kalziumkarbonat-Mizellen in Dünnsäften wird vermutet. Die genannten Stoffe werden bei der Niederdruckfiltration des Dünnsaftes zunächst durch Oberflächenanziehung der Baumwollfasern festgehalten, wobei sich die Porenquerschnitte der Filtertücher immer mehr verengen und schließlich ganz zusetzen. Auf diese Weise bildet sich auf den Baumwollbeuteln eine gallertartige Filterschicht, die wie ein Ultrafilter wirkt und weitere Kolloidmengen aus dem Saft absiebt.

3. Die Farbstoffe gereinigter Rübensäfte sind zum größten Teil nicht den eigentlichen Kolloiden zuzurechnen, sondern nur als Halbkolloide (Semikolloide) anzusprechen. Sie haben ebenso wie Karamel ausschließlich negativen Ladungssinn. Elektropositive Farbstoffe sind in gereinigten Säften nicht zugegen.

4. Entsprechend ihrer Eigenart als Halbkolloide diffundieren die Farbstoffe langsam durch tierische Membranen und werden von künstlichen Ultrafiltermembranen nicht zurückgehalten. Die bei der Ultrafiltration festgestellte Farbaufbesserung in dünnen Zukkerlösungen ist auf die Entfernung allerfeinster Trübungen zurückzuführen, die zwar keinen mit bloßem Auge erkennbaren Tyndallkegel zeigen, aber im Kolorimeter durch die diffuse Zerstreuung der Lichtstrahlen Färbungen vortäuschen.

C. Melasse

1. Im Gegensatz zu zwei anderen Forschern stellte ich fest, daß die Melassefarbstoffe zu einem wesentlichen Teil durch tierische Membranen dialysieren und daß sie von Ultrafiltern nur in geringer Menge zurückgehalten werden. Die Farbstoffe befinden sich demnach auch in der Melasse nicht im Zustand kolloider Dispersität, sondern sie sind nach den Anschauungen der klassischen Kolloidchemie nur den Semikolloiden zuzuzählen; sie bewegen sich auf der Grenze zwischen kolloider und molekularer Dispersität.

2. Auch bei Melassen werden die „organischen Kalksalze" zum Teil bei der Ultrafiltration auf den Ultrafiltern zurückgehalten. Diese Substanzen liegen also in technischen Zuckerlösungen wenigstens teilweise in kolloider Dispersität vor.

3. Die Riechstoffe der Melasse, die ihr den charakteristischen Geruch erteilen, werden durch Ultrafiltration in auffallender Weise vermindert.

4. Der Dispersitätsgrad der in der Melasse vorhandenen kolloiddispersen Substanzen ändert sich von Jahr zu Jahr.

5. Die negativen Kolloide der Melasse sind zwar durch Säuren koagulierbar, wobei das Optimum für Salzsäure bei $p_H = 3{,}2$ liegt, aber es wird auf diese Weise nur ein geringer Prozentsatz ausgeflockt. Daraus geht hervor, daß in der Melasse Stoffe zugegen sind, die auf die Kolloide Schutzwirkungen ausüben.

Zum Schluß danke ich Herrn Diplomchemiker L. Wald in Brottewitz für seine Mitarbeit bei einem Teil meiner Versuche.

Erste internationale pulvermetallurgische Tagung in Graz

vom 12.—17. Juli 1948

Nach Selbstberichten zusammengestellt

Von Dr.-Ing. G. Naeser (Duisburg)

(Eingegangen am 18. 12. 1948)

Die erste internationale pulvermetallurgische Tagung, die vom 12.—17. Juli in Graz abgehalten wurde, führte zu einem großen Erfolg, für den 350 Teilnehmer aus 18 verschiedenen Ländern den Herren R. Kieffer, G. F. Hüttig und G. Jantsch und ihrem Arbeitsstab zu Danke verpflichtet sind. Die in vier Tagen abgehandelten 70 Vorträge vermittelten einen Überblick über den heutigen Stand der Pulvermetallurgie. Die zahlreichen neuen Arbeiten über wissenschaftliche Erkenntnisse, technische Verfahren und neue Anwendungsgebiete hinterließen den Eindruck, daß die Bedeutung der Dispersoidchemie der Metalle, Legierungen und Mischsysteme schon heute sehr groß und in einem schnellen technischen und wirtschaftlichen Aufschwung begriffen ist. Die Vorträge werden schon bald in Form eines Buches erscheinen, auf das wegen der Fülle von interessanten Einzelheiten, die hier nur gestreift werden können, verwiesen sei.

1. Herstellung und Eigenschaften von Pulvern

Diese Gruppe der Arbeiten ist von den Bemühungen geleitet, die Metall- und Legierungspulver durch Ausarbeitung neuer Verfahren möglichst wirtschaftlich herzustellen und ihnen die Eigenschaften zu geben, die für die vielseitigen Anforderungen notwendig sind. C. Candea-Timisoara, Rumänien versucht, das in seinem Lande in großer Menge anfallende Naturgas zur Reduktion von Eisenerzen zu benutzen. Der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit, der Gaszusammensetzung und der Temperatur führen zu Verfahren, die der bekannten, in Schweden ausgeübten Arbeitsweise ähneln. R. Müller und H. Krainer-Graz, Österreich gelang die elektrolytische Herstellung von kompakten und pulverförmigen Legierungen aus wässrigen Lösungen durch Anwendung gesteuerter Anoden. Die Metallgemische werden auf einer gemeinsamen Kathode niedergeschlagen, der die Anoden der verschiedenen reinen Metalle gegenüberstehen, wobei verschiedene Spannungen angelegt werden, um ein bestimmtes Stromstärkeverhältnis zu erzielen. Hervorzuheben ist, daß gleichgewichtsferne Verbundmetalle erzeugt werden konnten, in denen z. B. ein edleres Metall in hochdisperser Form in einem unedleren verteilt war. Es dürfte damit ein neuer Weg gezeigt sein, hochdisperse Metalle herzustellen, die durch Herauslösen des unedleren Metalles auch isoliert werden können. Die Arbeit von E. Pelzel — Linz enthält Studien über die Gewinnung von Metallpulvern durch Ausfällen aus Lösungen von edleren Metallen. Kupferaluminiumlegierungen, die sehr spröde sind und sich leicht zerkleinern lassen, werden mit Kupfersulfat zu Cu-, Cu-Al-, Cu-Mg- und Cu-Zn-Pulvern umgesetzt, die in fein dendritischer Form mit guten Preßeigenschaften anfallen. Die Entwicklung der Eisen- und Stahlkeramik wurde bisher dadurch gehemmt, daß es an einem auf breiter Energie- und Rohstoffbasis stehenden Verfahren fehlte, das die Erzeugung eines billigen und hochwertigen Eisenpulvers ermöglicht. Der Beitrag von G. Naeser-Duisburg-Huckingen enthält die Beschreibung eines neuen, sehr wirtschaftlichen Verfahrens, das bereits im Begriffe ist, die Eisen-Pulvermetallurgie in mehreren Ländern auf eine neue Basis zu stellen. Ausgangsstoff sind flüssige Eisenkohlenstofflegierungen, die aus Erz oder Schrott unter Anpassung an die jeweilige Rohstofflage nach bekannten Verfahren erschmolzen werden. Die Pulverisierung erfolgt aus dem flüssigen Zustand unter Benutzung von Preßluft oder Schleudern unter genau dosierter Teiloxydation. Beim Glühen im Durchlaufofen entweichen Kohlenstoff und Sauerstoff als CO/CO_2-Gemisch, das als Schutzgas dient, so daß preßfertiges Pulver unmittelbar anfällt. Die eingehende Untersuchung der Arbeitsgänge führte zu zwei allgemein interessierenden Befunden: Die kleinen Eisentröpfchen von wenigen Milligramm Gewicht fangen unter der entstehenden flüssigen Eisenoxydschlacke auf dem Flug durch die Luft, der etwa 1/200 Sekunde dauert, genau so an zu kochen, wie die großen Schmelzen im SM-Ofen bei Aufgabe von Erz. Dadurch werden die Körnchen porös und lassen sich gut verpressen. Die Verbrennung des Eisens geht so schnell, daß der Kohlenstoff nicht mitkommt; es konnten Kohlenstoffteilchen in der flüssigen Oxydulschlacke nachgewiesen werden. Das Verfahren hat sich seit mehreren Jahren bereits bewährt. H. Timmerbeil-Mühlheim, Ruhr konnte in seinen Ausführungen zeigen, daß das Verfahren auch mit Hilfe der bekannten Schleudern mit Erfolg ausgeführt werden kann. F. Rapatz und F. Schmidt haben das gleiche Verfahren unter Benutzung von einem Lichtbogenofen und von Schmelzen mit wenig Kohlenstoff sowie Ni-, Cr- und Siliziumstählen untersucht und heben die gute Verpreßbarkeit der Pulver hervor. F. Skaupy-Berlin hat eingehende Untersuchungen angestellt, welchen Einfluß die Mahlflüssigkeit auf den Zerkleinerungsvorgang in Laboratoriumsschwingmühlen ausübt. Während der Werkstoff der Mühle (Prokorund, Stahl, Hartmetall und Kobalt) die Zerkleinerung nicht wesentlich beeinflußt, sind die Auswirkungen der Mahlflüssigkeit außerordentlich groß. So wurde die Oberfläche von 50 g Eisenpulver, das im Ausgangszustand bestimmte Anteile der Korngrößen von 250 — 400 μ aufwies, in Luft, also bei Trokkenmahlung, auf das 13-fache, in Paraffinöl nur auf das 6-fache, in Glykol auf das 55-fache und in Isoamylalkohol und n-Decylalkohol auf das 280-fache erhöht! Die Erklärungsversuche weisen auf eine Fülle von Möglichkeiten hin, dieses Verfahren zum Studium von Oberflächenvorgängen in hochdispersen Systemen und von anderen Problemen zu benutzen. Zur Erklärung werden herangezogen:

1. Die Grenzflächenenergien Mahlgut/Mahlflüssigkeit (Flüssigkeiten mit Dipolen haben eine besonders günstige Wirkung),
2. Die Zähigkeit der Mahlflüssigkeit,
3. Die Neigung zur Bildung von Zusammenballungen in den verschiedenen Flüssigkeiten,
4. Die Änderung der Festigkeit von festen Körpern bei Untersuchung in verschiedenen Flüssigkeiten,
5. Die Beeinflussung der Reibung der Teilchen durch die Flüssigkeit.

K. Konopicky-Radenthein vergleicht die Gesetzmäßigkeiten in der Pulvermetallurgie mit denen der Keramik und weist auf die vielen Parallelen hin, von denen besonders der Einfluß der Kornverteilung auf die Eigenschaften der Preßlinge hervorsticht. Die sprunghafte Änderung der Eigenschaften von gepreßten Metallen bei etwa $8 - 10\%$ Poren entspricht in der keramischen Industrie dem Übergang von gebrannten Tonen zum Porzellan. Die Ähnlichkeit zwischen Oxydkeramik und Pulvermetallurgie besteht nicht nur äußerlich, es gelten vielmehr die gleichen Gesetzmäßigkeiten beim Zerkleinern, Füllen, Pressen und Sintern und auch bei der mechanischen Beanspruchung des fertigen Produktes, so daß man zu dem Schluß berechtigt ist, daß es allgemein gültige Grundgesetze des dispersen Werkstoffes gibt, die sich grundsätzlich von den Gesetzmäßigkeiten der aus dem Schmelzfluß gewonnenen Werkstoffe unterscheiden.

II. Sintervorgänge

Von der Reihe der Vorträge über das Sintern ist der zusammenfassende Bericht von G. F. Hüttig-Graz hervorzuheben, der durch seine zahlreichen experimentellen Arbeiten beweisen konnte, daß der Sintervorgang in 6 Perioden erfolgt:

1. Abdeckungsperiode, in der die zugängliche Oberfläche verkleinert wird,
2. Aktivierung durch Oberflächendiffusion, Gasabgabe, von 0,23 — 0,36 der absoluten Schmelztemperatur,
3. Von 0,33 — 0,45 Desaktivierung wegen der Stabilisierung der Oberfläche,
4. 0,37—0,53 neuerliche Aktivierung wegen der Atomgruppierung im Innern. Ausstoßung der im Gitter festgehaltenen Gase.
5. Desaktivierung wegen der Gitterdiffusion im Bereich von 0,48 — 0,80. Verkleinerung der Oberfläche wegen der Sammelrekristallisation.
6. Über 0,80 erneute Aktivierung als Vorbereitung zum Schmelzen.

Die für die Fertigung von Sinterteilen wichtige Schwindung der Metallpulver wird nach W. Dawihl und W. Rix-Saarbrücken dadurch hervorgerufen, daß sich der Raumbedarf des einzelnen Kornes bei Temperatursteigerung durch das Verschwinden von Spitzen und Kanten vermindert. Zweitens kann ein Schwinden dadurch hervorgerufen werden, daß das schon bildsame Korn in die Poren hineingezogen wird. Praktisch hat es sich gezeigt, daß ein Pulver um so leichter schwindet, je feiner es ist. Auf Grund praktischer Messungen wird versucht, die Schwindung auf die Begriffe Klebetemperatur, Kornumformung, Korneinformung und Gerüstbildung zurückzuführen. Es zeigt sich, daß Kornumformungsvorgänge schon bei 0,28 der absoluten Schmelztemperatur vor sich gehen (Kupfer). Die bei der Korneinformung wirksam werdenden Kräfte liegen bei Kobaltpulver in der Größenordnung von 30 g/mm .

Die Frage, ob das Arrheniussche Gesetz der Reaktionskinetik auch auf Sintervorgänge angewandt werden kann, versuchen K. Adlassnig und O. Foglar-Graz durch Ermittelung der mechanischen und elektrischen Eigenschaften beim Glühen von Preßlingen aus Eisen-Kupfer- und Nickelpulver bei verschiedenen Temperaturen und Zeiten zu beantworten. Bei höheren Temperaturen lassen sich die Ergebnisse durch dieses Gesetz darstellen, während bei tieferen Temperaturen in Einklang mit den Hüttigschen Anschauungen verwickeltere Reaktionsmechanismen vorliegen.

H. J. Bartels-Reutte untersuchte den Sinterverlauf durch Ermittlung des E-Moduls und der Schallgeschwindigkeit, die besonders empfindlich auf die Kornneubildung und bei Legierungen auf das Auftreten von selbst kleinen Mengen flüssiger Phasen ansprechen. Nach den Anschauungen von W. E. Kingstone-New York sollte man zur Erklärung der Sintervorgänge die bekannten Anschauungen über die Selbstdiffusion, Keimbildung, Kornwachstum und Erholungskristallisation mit heranziehen. Durch Aufnahmen mit dem Elektronenmikroskop gelang der Nachweis, daß an den Berührungsstellen der Körner Keime entstehen, von denen aus die Neukristallisation fortschreitet. Nach P. Schwarzkopf-Yonkers USA. wird der Sintervorgang hauptsächlich durch die vorangegangene plastische Verformung gesteuert, während der Oberflächen-, Grenzflächen- und Gitterdiffusion geringere Bedeutung zukommt, besonders in der letzten der drei Phasen des Sinterns:

1. Der Entstehung punktförmiger Bindungen,
2. des Wachstums dieser Kontakte und
3. des Verschwindens der Poren.

Unsere heutigen Anschauungen über die Reaktionen im festen Zustand und besonders die Sintervorgänge stammen zum großen Teil von F. Sauerwald-Halle, der einen zusammenfassenden Überblick gibt, in dem besonders auf die Bedeutung der von den Grenzflächen absorbierten Gase hingewiesen wird, die rein physikalisch oder auch chemisch z. B. als Oxydfilm gebunden sein können. Nach W. Seith-Dülmen werden die Elementarvorgänge beim Sintern in Sonderfällen, z. B. bei den von ihm untersuchten Aufkohlungen schwach legierter Stähle, sehr stark durch chemische Reaktionen, im vorliegenden Falle Karbidbildung, beeinflußt. R. Fricke-Neckarhausen konnte durch umfangreiche Arbeiten an Metallen und Nichtmetallen den Beweis erbringen, daß der Ablauf von Pulverreaktionen in engem Zusammenhang mit den Störzuständen der Ausgangsstoffe steht. Die Bildungstemperatur von Spinellen und die Oxydationstemperatur von Metallpulvern werden um viele 100^0 herabgesetzt, wenn man Pulver im Störzustand zum Umsatz bringt. An Hand von Versuchen über das Zusammenbacken von Pulvern beim Erhitzen geht D. Balarew-Sofia auf seine bekannten Anschauungen über die disperse Natur der Realkristallsysteme und die Folgerungen für die pulvermetallurgischen Probleme ein. Der bekannte schwedische Forscher Hedvall-Göteborg vertritt ebenfalls die Ansicht, daß der Oberflächenaktivität eine besondere Bedeutung zukommt. An der Oberfläche und besonders an Kanten und Ecken oder an Spitzen befinden sich Partikel, deren Affinitätsabsättigung mehr oder weniger unvollständig ist. Solche Partikel besitzen daher schon aus energetischem Grunde eine größere Aktivität hinsichtlich umgebender Substanzen und eine geringere Ablösungsarbeit, d. h. eine größere Beweglichkeit. Daß sie von außen leichter angegriffen werden können, zeigt z. B. die Pyrophorität eines bei niedriger Temperatur erzeugten Eisenpräparates. Dieselbe Auswirkung der unvollständigen Affinitätsabsättigung zeigt sich auch bei der Adsorptionsfähigkeit fester Stoffe. Am längsten bekannt und angewendet ist die Einwirkung der Aktivität von Oberflächen für die Katalyse.

Die Eigenschaften der Oberfläche besitzen dadurch ein Sonderinteresse, weil jeder Angriff an der Oberfläche beginnt. Auch die Struktur der äußeren Schichten weicht vom Bauzustand des Inneren ab, und zwar sind die Abstände der Bausteine an der Oberfläche anders als im Innern, wobei eine Oberflächenblockstruktur entsteht. Einen ganz besonderen Wert für jeden Diffusions- oder Umsetzungsprozeß an Oberflächen besitzen die Untersuchungen über die Wanderungsfähigkeit von Phasengrenzpartikeln. In ungestörten Gittern ist ein Materietransport durch reine Gitterdiffusion nicht wahrscheinlich. Nicht einmal in Gittern, wo die Konzentration von Fehlbaustellen groß ist, ist die Diffusion von Ionen im Gitter sehr schnell. In der Praxis spielt diese Form von Materietransport sicherlich keine deutliche Rolle. Vielmehr handelt es sich hier um die Wanderung von Ionen oder molekülartigen Komplexen an Oberflächen, Korngrenzen oder Gitterkanälchen. Es ist aus dem Gesagten klar, daß im Prinzip jede Art und Größe von Störung des Gleichgewichtszustandes eines Gitters die Oberflächenaktivität beeinflussen muß. Die praktische Bedeutung solcher Befunde ist also eng an die irreversiblen Gitterverhältnisse geknüpft. Solche metastabilen Übergangsphasen bzw. Zustände können nun in verschiedener Weise gewollt oder reguliert werden, wodurch die Möglichkeit gegeben ist, die physikalisch-chemische Aktivität eines Festkörpers zweckmäßig anzupassen. Soll er aber so haltbar wie möglich sein, so müssen die aktiven Zustände vermieden werden. Untersuchungen über den Einfluß der Störungen in der Struktur oder im energetischen Zustand des Gitters auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Oberfläche, wie sie in zahlreichen Beispielen vom Vortragenden erläutert werden, gaben als Prinzipergebnisse sowohl eine Reihe von bisher unbekannten Effekten, wie auch neue Reaktionstypen. Der Reaktionsbeginn bei Umsetzungen zwischen festen Phasen erfolgt nach A. Smekal-Nieder-Roden durch Mikroeindrücke an der Berührungsstelle der Teilchen. Zur eingehenden Untersuchung (zusammen mit W. Klemm) dienten die Spuren schwach belasteter Ritzwerkzeuge von Quarz und synthetischem Korund. Aus Arbeitsaufwand und bewegter Stoffmenge ergab sich, daß unmittelbar an den spurziehenden Rauhigkeiten elastische Spannungen auftreten, die bei Silikatgläsern maximal 100000 kg/cm², bei Plexiglas rund 10000 kg/cm² betragen, was mit der Stärke der chemischen Bindekräfte für Hauptvalenzen (Silikatglas) und für zwischenmolekulare Bindungen (Plexiglas) befriedigend zusammenstimmt. In Raumteilen bis 1 Mikron Durchmesser fehlen somit festigkeitsmindernde Kerbstellen, und man mißt die Größenordnung der chemischen Bindekräfte unmittelbar durch den mechanischen Versuch. Die bei der ersten mechanischen Berührung und bei bruchfreiem Spurziehen frei werdenden Reibungswärmen bewirken örtliche Temperatursteigerungen, die an oder über die Grenze des festen Zustandsbereiches hinausführen. Der Reaktionsbeginn bei Umsetzungen zwischen festen Phasen erfolgt bereits im Augenblick des Zusammenpressens der Reaktionspartner weitgehend unabhängig von der herrschenden Außentemperatur. Die Bildung der ersten Keime der Reaktionsprodukte geschieht außerhalb oder an der Grenze des festen Zustandsbereiches. Das Vorhandensein dieser Keime mag für die Entstehung der ersten durchlaufenden Reaktionsschicht bedeutungsvoll sein.

III. Hartmetalle

Diese ausschließlich auf sintermetallurgischem Wege hergestellten Werkstoffe haben bereits große technische Bedeutung erlangt. Sie bieten als „gleichgewichtsferne" Systeme auch großes wissenschaftliches Interesse. F. Skaupy-Berlin lieferte einen Beitrag zur Untersuchung der Ausgangsstoffe. Die Karbide werden in Drahtform elektrisch erhitzt, als Schutzgas dient Quecksilberdampf. Für die Feststellung der Korngröße (D. H. Shute-Bedford) und bestimmter Karbide (H. Krainer-Kapfenberg) werden laufend Röntgenaufnahmen durchgeführt und eindeutige Beziehungen zur Güte der Hartmetalle bei der Verwendung gefunden. Über die Entwicklung neuer Hartmetalle berichten:

R. Kieffer und F. Kölbl-Reutte: Wolframkarbidfreie Hartmetalle.
A. G. Metcalfe-Cambridge: The Preparation and Some Structural Properties of Alloys of Titanium and Tungsten Carbide.
M. Oswald-Paris: Le carburé de titane dans les alliages durs frittés.
L. D. Brownles-Manchester: The Ternary System Tungsten-Carbon-Cobalt.
A. E. Oliver-Coventry: The Causes of Defects in Sintered Hard Metals.
S. J. Sindebrand-Yonkers: Cemented Chromium Borides.
H. Burden-Sheffield: The Microstructure of Hard Metals Containing Titanium Carbide.

IV. Die zahlreichen Vorträge über die Herstellung, Eigenschaften und Verwendung von Sinterkörpern legen Zeugnis davon ab, daß sich die Sintermetallurgie bereits zu einer bedeutenden Industrie entwickelt hat und schnell an Umfang zunimmt, wobei die Erschließung neuer, sehr verschiedenartiger Anwendungsgebiete auffällt. Mit besonderer Spannung wurden die Vorträge von L. Weil-Grenoble: „Les propriétés particulières des poudres ultra fines de fer, de cobalt et de nickel", und von L. Neél-Grenoble: „Théorie des propriétés magnétiques liées a la dispersion et a l'état lacunaire" erwartet, denen es gelungen ist, aus Weicheisen hochwertige Dauermagnete herzustellen. Diese „Ugine"-Magnete sind deshalb so interessant, weil sie uns zeigen, daß durch Überführen unseres bedeutungsvollsten metallischen Werkstoffes, des Eisens, in eine hochdisperse aktive Form ganz neue technisch wichtige physikalische Eigenschaften erzielt werden können. Die beiden Forscher konnten zeigen, daß ultrafeine Fe-, Co- und Nickelpulver, die durch Reduktion von Formiaten mittels Wasserstoff bei tiefen Temperaturen hergestellt wurden, eine hohe Koerzitivkraft besitzen, die bei Eisen 1000 Oe erreicht. Aus der Theorie von Néel folgt, daß die Koerzitivkraft von Pulvern, deren Körner die Größe der Weissschen Bezirke besitzen, um so größer wird, je feiner die Körner sind. Die aus solchen Pulvern gepreßten Magnete aus reinstem Eisen haben eine Koerzitivkraft von 400 bei einer Remanenz von 5000, entsprechen demnach den bekannten Al-Ni-Magneten. Die Magnete werden nur gepreßt, beim Sintern gehen die Eigenschaften des Dauermagneten verloren. In weiteren Vorträgen wurden folgende Themen behandelt:

F. Benesovsky und R. Kieffer-Reutte: Untersuchungen an gesinterten Mangan- und Chrom-Manganstählen.
R. Müller, K. Nitsche, H. Stürzer und H. Zahabi-Graz: Über Eisen-Leichtmetallsinterkörper.
H. H. Hausner-New York: The Electrical Properties of Sintered Materials.
H. Bückle-Paris: Anwendung der Mikrohärte auf Sinterlegierungen.
R. P. Seelig-Yonkers: Recent Developments in the Technique of Moulding Metal Powders.
F. V. Lenel-New York: Ferrous Structural Parts in the United States.
A. Langhammer-Detroit: Finished Machine Parts by Powder Metallurgy.
F. T. Serratacô und J. A. Morales Belda-Madrid: Pulvermetallurgische Aussichten Spaniens.
R. Mitsche-Leoben: Die Eindringhärte metallischer Fest- und Lockerkörper.
E. M. Onitsch-Leoben: Die Änderung des Meyer-Exponenten beim Pressen und Sintern von Metallpulvern.
R. Steinitz-Yonkers: Magnetic Properties of Iron Compacts in Relation to Sintering Temperature.
H. Rainer-Graz: Abhängigkeit der Magnetisierungskurven von Eisenpulver von der Vorbehandlung der Oberfläche.
E. Meyer-Hartwig-Terlano: Studien über Halbmetalle mit kontinuierlichen Übergangseigenschaften zwischen Metall und Keramik (Kapillarhalbleiter).
M. Hauser und F. Held-Zürich: Keramik — Siliziumkeramik — Metallkeramik.

Die Verbundwerkstoffe von Hauser und Held aus Ferrosiliziliumpulver und ff. Massen besitzen eine bis 15mal größere Wärmeleitfähigkeit als Porzellan und sind deshalb hervorzuheben, weil sie frei geformt werden können wie rein keramische Massen. Nach Meyer-Hartwig gelingt auf diesem Wege die Herstellung von Heizleitern mit bestimmten elektrischen Eigenschaften.

V. Die letzte Gruppe der Vorträge behandelt die Untersuchungsmethoden von gesinterten und ungesinterten Pulvern. Die bekannten Prüfverfahren müssen vielfach den neuartigen Anforderungen angepaßt werden, oder es war die Entwicklung neuer Arbeitsweisen, z. B. für die laufende Betriebsüberwachung, erforderlich. Behandelt wurden folgende Themen:
H. Grubitsch-Graz: Korrosionsprobleme der Pulvermetallurgie.
C. G. Goetzel-New York: Über Prüfmethoden in der Pulvermetallurgie.
G. Ritzau-Berlin: Über zwei einfache Verfahren zur Bestimmung des Sinterungsgrades.
A. Vambersky-Prag: Abnützungserscheinungen an Sintermetallen.
F. Regler-Wien: Zerstörungsfreie Röntgenfeinstrukturuntersuchungen an Metallen und Metallpulvern.
A. Neth-Wien: Röntgenuntersuchungen bei höheren Temperaturen.
G. Naeser-Duisburg-Huckingen: Über ein neues Verfahren zur Sauerstoffbestimmung in Pulvern aus Weicheisen, Stahl und einigen anderen Metallen.
M. Bernard-Lyon: Le microscope électronique dans la métallurgie des poudres.
G. Gorbach-Graz: Mikrochemie und Pulvermetallurgie.
H. Malissa und H. Spitzy-Graz: Anwendung mikroanalytischer Methoden auf pulvermetallurgische Probleme.
H. Schreiner-Graz: Anwendung von Adsorptionsmessungen auf pulvermetallurgische Probleme.

Die Arbeit von Schreiner enthält beachtenswerte Untersuchungen über die Bestimmung des Oberflächenzustandes von Metallpulvern und die beim Sintern erfolgenden Änderungen. Gemessen wurde die Adsorption von Methanoldampf an Kupferpulver und Preßlingen während des Sinterverlaufs. Die Ergebnisse lassen sich nach der Thomson schen Gleichung unter Hinzuziehung der Anschauungen von Zsigmondy deuten.

Es ist vorgesehen, die zweite internationale pulvermetallurgische Tagung 1950 in Schweden abzuhalten.

Bericht über die Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker der britischen Zone vom 1. bis 4. September in Hannover

*Von Dr. K. Hoffmann (Frankfurt a. M.-Höchst) *)*

(Eingegangen am 27. 11. 1948)

An Stelle des Hauptvortrages von Herrn Reppe, Ludwigshafen, der leider am Erscheinen verhindert war, wurde die Tagung eingeleitet von Herrn Giesen, Urdingen, dessen Vortrag den Zuhörern ein anschauliches Bild von dem Strukturwandel der Chemischen Industrie zwischen den beiden Weltkriegen von reiner Veredelung zu großtechnischen Synthesen darbot. Bemerkenswert waren einige Hinweise, so z. B., daß zu Beginn dieses Krieges die deutsche Produktion von Fliegerkraftstoff nur ein Bruchteil derjenigen von England betrug, sowie die Erwähnung neuer besonders tragkräftiger Schmieröle aus Leuna.

Anschließend brachte Professor Eucken-Göttingen, eine eingehende physikochemische Untersuchung zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus bei einfachen Kontaktkatalysen, mit deren Hilfe das chemische Geschehen bei Kontaktreaktionen dem Verständnis nähergebracht werden konnte.

Als nächster gab Professor D'Ans, Berlin, eine reichhaltige Übersicht über die Verhältnisse, die bei der Bildung sowie insbesondere bei der Trennung der einzelnen Bestandteile der Kalilager vorliegen. Hier ist es vor allem die Methode der fraktionierten Löslichkeitstrennung, mit deren Hilfe man die verschiedenen Salze weitgehend voneinander getrennt erhalten kann, erwähnenswert.

---

*) Die Vorträge fanden in der Stadthalle statt und begannen mit den üblichen Begrüßungsansprachen.

In einem weiteren Vortrage gab Dr. Mietzsch, Elberfeld, einen sehr eindrucksvollen Bericht über die Entwicklung und Prüfung von chemotherapeutischen Substanzen, wobei er besonders das in Elberfeld eingehend untersuchte Sontochin erwähnte, das gegenüber dem Atebrin bei der Bekämpfung der geschlechtlichen Formen der Malaria verschiedene Vorzüge besitzt.

Ebenfalls aus der gleichen Forschungsstätte kommend, gab H. Mauß einen aufschlußreichen Bericht über Chemotherapeutika aus der Xanthonreihe und Thioxanreihe.

Auf dem bio- und physiologisch-chemischen Gebiet wurden in Hannover noch eine Anzahl weiterer Referate gehalten. Hier sei besonders auf den Vortrag von H. Lettré, Göttingen, über seine Forschungsarbeiten zum Problem der krebsspezifischen Mitosegifte sowie auf den von C. Schöpf, Darmstadt, der über neuere Synthesen unter physiologischen Bedingungen sprach, hingewiesen.

B. Helferich-Bonn behandelte das interessante Gebiet der Darstellung von Glukosiden mit Hilfe von Azetobromzuckern.

Mit der Förderung des Pflanzenwachstums durch synthetische Wirkstoffe befaßte sich ein Vortrag von R. Wegler, Leverkusen, wohingegen A. Fruhstorfer, Hannover, einen allgemeineren Überblick über die Fortschritte im Gartenbau durch chemische Forschung gab, wobei er besonders auf die Spurenelemente, die schon in äußerst geringer Konzentration das Wachstum fördern, hinwies. Es wurden vor allem Mangan, Kupfer und Bor genannt, deren Anwesenheit je nach der Art des Bodens von besonderer Bedeutung ist.

Auch für die Physikochemiker ist eine Reihe interessanter Vorträge gehalten worden. So berichtete P. Hartek, Hamburg, über die Möglichkeit des Auftretens eines Tunneleffektes bei der Ad- und Desorption von Wasserstoff, während R. Suhrmann, Braunschweig, die Beziehungen zwischen dem chemischen Verhalten organischer Alkalimetall-Additionsverbindungen und ihrem Elektronenemissionsvermögen bei Lichtbestrahlung an Hand sehr sorgfältig durchgeführter Versuche klarlegte. E. Hertel, Kiel, beschrieb einige photochemische Reaktionen von bestimmten organischen Verbindungen, und H. Kröpelin, Braunschweig, machte interessante Ausführungen über die Rekombinationsgeschwindigkeit von Wasserstoffatomen. W. Groth, Hamburg, gab einen ausführlichen Bericht über Versuche zur Trennung von Isotopengemischen mit Hilfe von Gaszentrifugen, wobei die Multiplikation durch einen pulsierenden Gasstrom, der durch in der Zentrifuge senkrecht zur Achse angebrachte Blenden abgelenkt wurde, bewirkt wurde.

Als Gast aus London berichtete D. H. P. Barton über die Zusammenhänge zwischen optischer Drehung und Molekularstruktur von Sterinen.

Weiterhin hatte die Versammlung die erfreuliche Gelegenheit, noch weitere Gäste aus dem Ausland zu begrüßen: So Herrn O. Hoffmann, Wien, der die Grüße der oesterreichischen Chemiker überbrachte, und ausführlich über eine neue Phosphatase berichtete. R. Wizinger-Aust, Basel, berichtete über eine neue Gruppe komplexbildender Farbstoffe, und der Vortrag von F. Arndt, Istanbul, hatte interessante Strukturprobleme bei heterozyklischen Oxoverbindungen zum Inhalt.

Gg. R. Schultze, G. König und A. Melkonian befaßten sich mit der Kinetik der Bildung und des Zerfalls von Dicyclopentadien in gasförmiger, flüssiger und verdünntflüssiger Phase.

Von besonderem Interesse war auch der Vortrag von U. Hofmann, St. Salvator, über die Oberflächenchemie des Kohlenstoffes, wo an Hand von elektronenoptischen Aufnahmen die Rekristallisation an extrem feinen Rußteilchen beim Erhitzen demonstriert werden konnte. Zugleich wurde an Parallelmessungen der Adsorption von Methylenblau eine entsprechende Änderung der Adsorptionsfähigkeit des kolloidchemischen Präparates nachgewiesen. Auch der Vortrag von M. von Stackelberg, Bonn, der sich mit Systemen mit negativer Grenzflächenspannung beschäftigte, ist in diesem Zusammenhang erwähnenswert. Weiter berichtete H. Brockmann, Göttingen, über die chromatographische Adsorption an fluoreszierenden Adsorbentien.

Mit der Aufklärung der Struktur und des Kristallwassers von höheren Nickeloxydhydraten befaßte sich ein Bericht von O. Giemser aus Aachen. L. Ubbelohde, Düsseldorf, gab eine ausführliche Übersicht über seine Arbeiten zur Tragfähigkeit von Schmierölfilmen. Diese wurde bestimmt durch die Druckabhängigkeit der Abstandszunahme zweier planer Glasplatten beim Eindringen eines Schmierölfilmes.

Weiter berichtete F. Michel, Münster, über synthetische Kohlenhydrat-Eiweißverbindungen, und H. H. Inhoffen, Braunschweig, über neuere Synthesen auf dem Gebiet der Carotoinoide. Strukturchemisches Interesse fanden die Vorträge von K. Ziegler und H. Wilms über Stereoisomerie achtgliedriger Cycloolefine und A. Skita, Hannover, über stereomere Aminoalkohole vom Typ des Ephedrins.

E. Konrad, Leverkusen, gab einen ausführlichen Bericht über die Entwicklung des synthetischen Kautschuks in Deutschland und behandelte eingehend die Verhältnisse bei der Natrium- und der Emulsionspolymerisation. Es wurde gezeigt, wie Schritt für Schritt das Produkt vervollkommnet wurde, und steigenden Anforderungen der Verarbeitungsindustrie und des Verbrauchers durch immer wieder vervollkommnete Polymerisationsverfahren entsprochen wurde. Außerdem wurde von H. Koelbel, Homberg, über die Versuchsarbeiten an einer Fischer-Tropsch Synthese in flüssigem Medium vorgetragen. Hierbei wurde der pulverisierte Kontakt direkt in ein auf die Reaktionstemperatur gebrachtes Öl eingefüllt und das Synthesegas durch dieses Gemisch gedrückt, wo es dann unter Bildung der gewünschten Verbindungen reagierte. Besondere Vorteile dieses Verfahrens sind in der einfachen Konstruktion, der leichten Abführung der Reaktionswärme zu sehen. Auch dieser Prozeß hat in der Zwischenzeit in den USA große Verbreitung gefunden.

Über neuere Erkenntnisse auf dem Gebiet der Extraktion von Mineralölen mit Hilfe selektiver Lösungsmittel berichtete in außerordentlich ausführlicher Weise E. Terres, Karlsruhe.

Schließlich sind noch einige weitere beachtenswerte Vorträge auf anorganischem Gebiet gehalten worden. H. Jonas, Leverkusen, behandelte die Fluorierung mit elementarem Fluor und Halogenfluoriden, wobei neben der Darlegung der verschieden intensiven Wirksamkeit von mit verschiedenem Halogen verbundenem Fluor auch eine Betriebsanlage zur technischen Fluorerzeugung

auf elektrolytischem Wege gezeigt wurde. E. Podschus, Leverkusen, berichtete über das interessante Gebiet der Aktivierung von Zinksulfid-Leuchtstoffen, und H. Machemer, Mannheim-Rheinau, über die Betriebskontrolle von Luftzerlegungsanlagen, sowie G. Haupt, Bad Homburg, über das Vorkommen von Germanium und seine Gewinnung aus Rammelsberger Erzen. Über die thermische Zersetzung von Berylliumäthyl wurde weiterhin von J. Goubeau, Göttingen, über Darstellung und Eigenschaften von Titan (III)amid von O. Schmitz Dumont, Bonn, sowie über Fluoreszenzfarbstoffe und ihre technische Anwendung von S. Petersen, Leverkusen, vorgetragen.

An der Stätte seines Wirkens, dem Anorganischen Institut der technischen Hochschule, wurde am 3. September die Gedächtnisfeier für Wilhelm Biltz abgehalten, wobei W. Klemm die Gedächtnisrede übernommen hatte. Es sprachen zu diesem Anlaß noch weiter: W. Geilmann, Hannover, über die Bedeutung der Chemie für die Kulturgeschichtsforschung, R. Juza, Heidelberg, über neuere Untersuchungen über Metallnitride. F. Specht, Leverkusen, über Bestimmung des Fluors als Bleichlorofluorid, die Analyse der Flußsäure und über die Fluorbestimmung in Kiesen und zum Schluß W. Franke, Marl, über ausgewählte präparative Reaktionen des Diacethylens.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß anläßlich der Tagung die Gründungssitzungen und Arbeitstagungen einiger Fachgruppen stattfanden, so z. B. die GDCh-Fachgruppe Wasserchemie mit Vorträgen von Fr. Sierp, Essen, H. Jung, Viersen, und Börner über Fachfragen auf dem Gebiete der Wasseruntersuchung und -Behandlung, sowie die GDCh Fachgruppe Lebensmittelchemie mit Vorträgen von H. Fincke, Köln, W. Gabel, Hannover und R. Strohecker, Gelsenkirchen.

Die neuerdings üblich gewordene parallele Abhaltung der Vorträge gleichzeitig in zwei Sälen beeinträchtigt erheblich das Hören aller den einzelnen interessierenden Darbietungen.

47. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft in Stuttgart vom 7.–10. Oktober 1948

Von F. Horst Müller-Marburg

(Eingegangen am 19. November 1948)

Das umfangreiche Programm dieser 1. Hauptversammlung nach dem Zusammenbruch, das die Struktur der Flüssigkeiten zum Hauptthema hatte, zeigte mannigfache Berührungspunkte mit Problemen der Kolloidik und viele Vorträge, die infolge ihres der Kolloidik nahestehenden Problemkreises den Kolloidiker ebenfalls interessieren.

In dem Vortrag von K. Schäfer-Heidelberg, über die Struktur der Flüssigkeiten im allgemeinen wurden Überlegungen über die Vorgänge beim Schmelzen erörtert, bei denen auch Substanzen wie Gläser, Kautschuk und andere Elastomere eingezogen werden können. Das Schmelzen bedeutet einen Übergang vom geordneten zum weniger geordneten Zustand. Bricht die Richtungsordnung früher als die Ordnung der Schwerpunkte zusammen, so liegen Stoffe mit Rotationsumwandlungen vor. Beim umgekehrten Fall kommt man zu den anisotropen Flüssigkeiten, bei denen auch nach Aufhören der Ordnung der Schwerpunkte noch weitgehende Ordnung in der Richtungsverteilung in gewissen Gebieten erhalten bleibt. Der Unterschied zwischen smektischen und nematischen Schmelzen beruht auf feineren Unterschieden im Abbau der Ordnung der Schwerpunkte. Besondere Beachtung verdient das Verhalten von Flüssigkeiten in der Nähe des kritischen Punktes. An dieser Stelle durchschreiten bekanntlich alle Substanzen wegen der enorm großen Dichteschwankungserscheinung kolloide Zustände. Geht man vom Zustand eines komprimierten Gases aus — die Schmelzpunkte werden besser vom Zustand des festen Körpers beim Zusammenbrechen der Ordnung diskutiert — so erhält man die Verflachung der Kurven am kritischen Punkt, wie sie Rice beschreibt. Ob zwischen dem kritischen Punkt, bestimmt an der Opaleszenz und dem Verschwindungspunkt, für die Oberflächenspannung eine Differenz besteht, scheint experimentell noch nicht sicher geklärt zu sein.

Mit diesen Überlegungen haben die von H. Weitz-Gießen gebrachten Beobachtungen über die Rheotropie an zwei Phasen in der Nähe des kritischen Entmischungspunktes enge Berührung. Die Lösungen zeigen dort Trübung bei Ruhe, optische Klarheit beim Schütteln. Es handelt sich um nahezu identische Flüssigkeiten, deren Grenzfläche durch die Scherungskräfte beim Schütteln zerreißt, und die sich dann homogenisieren. Die Erscheinung ist weit verbreitet, besonders gut ausgeprägt bei gewissen Flüssigkeitsgemischen z. B. dem aus Äthylalkohol, Benzol und Wasser. In der Viskosität wurden parallele Anomalien beobachtet*) und nach einer von A. Piekara**) durchgeführten Untersuchung, vom Ref. in der Diskussion erwähnt, bestehen am Gemisch Hexan-Nitrobenzol am kritischen Entmischungspunkt Anomalien der Molekular-Polarisation, deren Beginn interessanterweise ebenfalls schon einige Grade oberhalb der kritischen Entmischungstemperatur liegt.

In einer vielseitigen und exakten Diskussion aller Versuchsdaten wurde von A. Eucken-Göttingen, die Assoziation beim Wasser und beim Alkohol behandelt. Alkohole zeigen in „milieugleichen" Lösungsmitteln die Gestalt kleinerer Kettenstücke. Beim Wasser handelt es sich um Gleichgewichte aus Achter-, Vierer- und Einergruppen, deren Konzentration eine Funktion der Temperatur ist.

H. A. Stuart-Hannover, zeigte in einem Modellversuch (Film) das Auftreten von Kondensa-

*) Diese sind nach Untersuchungen von Z. Szafrańska allerdings nur in solchen Bereichen festzustellen, in denen auch Opaleszenz auftritt, wenn man vermeidet, daß etwaige Strukturviskositätseffekte die Messungen fälschen können: Extrait Bull. Acad. Polon. Krakau, Serie A Sc. Math. **1935**, S. 110.

) Extrait Bull. Acad. Polon. Krakau, Serie A. Sc. Math. **1933, S. 319.

tion bei Molekülen mit eingebautem Dipol (permanentem Magnetstäbchen). Oberhalb des kritischen Punktes, d. h. bei genügender Dichte und genügender Schüttlung, erfolgt bei Kompression keine Schwarmbildung mehr, es steigert sich die Dichte der Teilchen gleichmäßig im gesamten Gesichtsfeld.

W. Kast-Krefeld, diskutierte in ähnlicher Weise die Schwarmbildung bei stark anisodiametrischen Modellteilchen in Richtung auf anisotrope Flüssigkeiten.

R. Mecke-Freiburg, behandelte Kräfte in Flüssigkeiten von dem dreifachen Standpunkt der Wirkung auf die Absorption (insbesondere UR-Banden) auf die Dielektrizitäts-Konstante (Molekularpolarisation) und auf den Leitfähigkeitsmechanismus (Protonensprung) hin. Er beschränkt sich dabei auf die Wasserstoffbindung, d. h. auf Substanzen mit OH-Gruppen. Hinsichtlich dielektrischer Messungen brachte L. R. Schupp-Freiburg, experimentelle Ergänzungen. Hinsichtlich dielektrischer Relaxation erläuterte E. Fischer-Hechingen/Hohenzollern, Einzelheiten an Flüssigkeiten und Lösungen. Der Onsagersche Ansatz für das innere Feld erweist sich als nicht immer dem Debyeschen Ansatz überlegen. Der wahrscheinlich am exaktesten zutreffende Ansatz von Kirkwood verlangt genauere Kenntnisse über die gegenseitige Lage der Moleküle. Die Diskussion zeigte, daß gewisse Rückschlüsse aus dem Verhalten hinsichtlich dielektrischer Relaxation von hochmolekularen Substanzen auf niedermolekulare Erscheinungen gezogen werden können (F. H. M.)

E. Jenckel und H. Wilsing-Aachen, diskutierten eigenartige Kristallisationseffekte eines Polyurethans. Diese Substanzklasse bildet u. U. eigenartige kuglige Kristallite. Aus Erhitzungskurven im Bereich von 150 bis 190° folgt, daß eine rasche Erhöhung des Schmelzpunktes mit der Temperungszeit stattfindet. Es kristallisiert stets fast die gesamte Materie. Doch steigt die „Güte" der Kristallisation mit der Temperatur stark an, so daß die Schmelzpunkterhöhung bei der Temperung fast nur hierauf zurückgeführt werden dürfte. Der maximale Schmelzpunkt liegt bei 190°. Das Fließverhalten der Schmelzen ist beim Kühlen anders als beim Wiedererhitzen, was offenbar an einem teilweise Erhaltenbleiben besonders gut kristallisierter Sphäroide liegt. Die Fadenmoleküle sollen in den Sphäroiden radial gelagert sein. Brenschede plädiert für eine tangentiale Lagerung.

W. Brenschede-Leverkusen untersucht Polyurethane bei tieferen Temperaturen. Er betrachtet Kaltverstreckungsvermögen und Kraftdehnungsdiagramme und deren Änderungen durch Abschreckung und Temperung. Gleichzeitig wird die Kristallisation an Hand von Faserdiagrammen sichergestellt. Es folgt, daß die Temperung vermutlich die Güte des Ordnungszustandes und die räumliche Ausdehnung der geordneten Bereiche erhöht. Die Verstreckung dagegen bewirkt keine Änderung des kristallinen Anteils, was auch durch Verfolgung der Dichte unabhängig sichergestellt werden konnte. Zu gleichen Folgerungen führt die Messung des Quellungsverhaltens beim System Polyurethan-Chloroform für verschiedene Temperaturen. Schließlich wurde das Doppelbrechungsverhalten in Abhängigkeit vom Streckverhältnis und von der Temperungszeit diskutiert. Die Verstreckung bei niedrigen Temperaturen bedingt kleinere Doppelbrechung bei gleicher Verstreckung und führt zur Verminderung der Dichte. An kaltgestreckten Fäden wurden freiwillige Dehnungen bei Temperungen bis zu 8% beobachtet.

In der Diskussion konnten diese Ausführungen über das eigenartige Verhalten von Polyurethanen durch Messungen des Elastizitätsmoduls an einem I-Kautschuk (ebenfalls Polyurethan) ergänzt werden. (F. H. Müller) Diese Substanz zeigt eine starke Verringerung des Elastizitätsmoduls nach mechanischer Vorbehandlung, die mit der Zeit wieder zurückgeht. Es handelt sich, wie parallele Röntgenaufnahmen bestätigen, um ein Schmelzen von kristallisiertem Anteil durch die mechanische Verformung und um langsam wieder eintretende Kristallisation. Wegen ihrer Analogie wurde diese Erscheinung mit hochpolymerer Thixotropie bezeichnet.

H. Umstätter-Berlin-Dahlem, berichtete zur Strukturmechanik der Flüssigkeiten.

Alle rheonomen (fließgesetzlichen) Systeme bestehen aus skleronomen (starrgesetzlichen) Einheiten. Das führt auf Diskontinuitäten und auf gewisse mathematische Problematik. Nur die Differentialquotienten nach der Zeit sind Verhältnisgrößen beliebig kleiner Größen, während andere, besonders die, bei denen räumliche Größen beteiligt sind, sog. Extremalquotienten darstellen. Extremalwerte sind nur bedingt kleine Größen, die eine untere Grenze nie unterschreiten können und deren Werte mit den Strukturelementen zusammenhängen. Die konsequente Weiterentwicklung dieser Betrachtungsweise führt zu einer allgemeinen Vorstellung des Fließvorganges, die die Newtonsche Gleichung als Spezialfall enthält. Verknüpfung mit anderen Gesetzmäßigkeiten geben ganz neuartige Einblicke, und rheologische Probleme zeigen sich von einer völlig neuartigen Seite. Insbesondere sieht man, daß die bei Kolloiden auftretenden Besonderheiten eigentlich keine sind, sondern eben nur gerade bei diesen wesentlich hervortreten, während bei kristalloiden Substanzen die durch die Diskontinuität der Raumerfüllung und des Aufbaues verursachten Effekte im allgemeinen unter den meßbar zu verfolgenden Verhältnissen liegen. Man vergleiche hierzu auch die Arbeiten des Verfassers in dieser Zs., z. B. über Filtereffekte etc.

Anschließend behandelte F. H. Müller-Marburg die Bestimmung von Relaxationszeitspektren bei periodischen Verformungen im Bereich von niederen Frequenzen. Proben wurden periodischen Biegeansprüchen unterworfen und dabei für eine Verformung in 10 Stunden bis 200 Verformungen pro Minute die Änderung des Elastizitätsmoduls mit der Frequenz untersucht. Eine Reihe Substanzen wie Bitumen, weichgemachtes Polystyrol, Derivate der Polyakrylsäure und Mischpolymerisate aus Polyakrylsäure und Polyvinylchlorid zeigen starke Änderungen des Elastizitätsmoduls mit der Frequenz. Bei konstanter Frequenz läßt sich das Dispersionsintervall auch durch Variation der Temperatur überstreichen. Insbesondere lassen sich Weichmachungseffekte in charakteristischer Weise verfolgen. Die Messungen sind durch strenge mathematische Analyse erfaßbar.

K. Überreiter-Berlin-Dahlem diskutiert das Verhalten der dilatometrischen Kurven in der Nähe der Einfriertemperatur in verfeinerter Weise. Die Dichte-Temperaturkurven geben keine scharfen Knicke an dem Einfrierpunkt, sondern zeigen oft einen stetigen Übergang. Bei besonders langgelagerten Proben (10-jähriges Kolophonium) zeigen sich beim Erwärmen und Abkühlen Hysteresen. Die Erscheinungen werden mit der Wrigglfähigkeit der Kettenmoleküle (Wacklung von Gruppen von ca. 20 Atomen in der Kette) in Zusammenhang gebracht.

G. Schmid-Stuttgart, untersucht die Frequenzabhängigkeit des Ultraschallabbaus von Makromolekülen. Zwischen 10^4 und 10^6 Hz zeigt sich keinerlei Dispersion, obwohl nach Berechnungen von W. Kuhn die Zeit für die Gestaltsrelaxation eines einzelnen Knäuelmoleküls (10^{-5} sec.) eine solche erwarten lassen sollte. Der Vortragende bringt dies mit dem Mechanismus des Ultraschallabbaus in Zusammenhang, bei dem vielleicht nur Teilstücke der Ketten, insbesondere aber Relativgeschwindigkeiten von Makromolekül und Lösungsmittel eine Rolle spielen müßten. Die Versuche sollen zu tieferen Frequenzen hin fortgesetzt werden.

Der Vortrag von G. V. Schulz-Mainz, über Mischungsentropie und Molekülgestalt in makromolekularen Lösungen fiel leider ebenso aus wie der zusammenfassende Vortrag von A. Glocker-Stuttgart, über Röntgenbestimmung der Atomanordnung von amorphen und flüssigen Stoffen.

Die Betrachtungen von W. Kast-Krefeld über Aussagen der Röntgendiagramme von Zellulosefasern finden sich im Wesentlichen im Bericht über die Tagungen in Clausthal und in Leverkusen.

R. Hosemann-Treysa, diskutiert die Lichtstreuungen an ungeordneten linearen Gittern, an Hand eines Modells eines linearen Gels. Um die Streuung an hochpolymeren Stoffen zu erklären genügen weder die bestehenden Modelle realer Kristalle noch die Flüssigkeitsunordnung. Für den eindimensionalen Fall kann eine Streuformel für ein Gitter exakt angegeben werden, das sowohl die Kristallreflexe als auch die Flüssigkeitsinterferenzen und die beobachtete Kleinwinkelstreuung gibt. Die Übertragung auf ein dreidimensionales Gitter ist zunächst nur skizziert. Es ergeben sich eine Reihe von Folgerungen für den feinstrukturellen Aufbau an hochpolymeren Stoffen.

H. Kiessig-Köln, teilt neue Versuche zur Bestimmung der Seifenmizellen in Lösungen mit. Er schließt aus Röntgendiagrammen auf blättchenartige Mizellen, bei denen die Seifenmoleküle sich, mit ihren Kohlenwasserstoffschwänzen gegeneinander, senkrecht zur Blättchenebene anordnen. Die nach außen gerichteten Hydroxylgruppen sind mit dem Wasser assoziiert. Zur Seife hinzugegebenes Benzol schiebt sich in die Flächen zwischen den Kohlenwasserstoffketten. Bei Seifen von Dikarbonsäuren besteht keine derartige Benzollöslichkeit. Auch kann man bei letzteren Seifen im Gegensatz zu Seifen aus Monokarbonsäuren mit verschiedener Kettenlänge keine Mischkristallbildung feststellen.

W. Hoppe, brachte ein neues Auswertungsverfahren für Röntgenstrukturaufnahmen insbesondere bei Flüssigkeiten.

Über wechselseitige Bindung und Energieübertragungen von insbesondere Farbstoffmolekülen in flüssiger Phase, berichtete ausführlich G. Scheibe-München, während Th. Förster-Göttingen zeigte, daß bei geeigneter Resonanz ein zwischenmolekularer Übergang von Elektronenanregungsenergien auch über Entfernungen bis zu 10 Molekül-Durchmessern möglich ist.

R. Haul-Hamburg, führte für Haftspannung mit Randwinkel durch molekular-physikalische Modellbetrachtungen neue Gesichtspunkte ein. Ähnlich wie bei der Deutung des Stefanschen Satzes durch K. L. Wolf mittels einer durch Kugeln angenäherten Struktur die Abweichung des Verhältnisses der Verdampfungs- zur Oberflächenenergie vom Werte 2 erklärt werden konnte, führen die Betrachtungen des Verfassers zu weitergehenden Folgerungen für die Benetzung. Insbesondere treten charakteristische Randwinkel auf und es zeigt sich auch, daß nicht alle Flächen eines Kristalls durch die eigene Schmelze benetzbar sein müssen. Es ergibt sich eine Erklärung für die Erscheinung, daß der Schmelzpunkt einer reinen Substanz bei Zusatz von Fremdstoffen zur Schmelze erniedrigt wird, wenn keine Mischbarkeit im festen Stoffe vorliegt. Die Bildung von Flüssigkeitskeimen an Grenzflächen wird molekular-physikalisch erörtert.

Auch v. Eichborn-Königstein i. T. diskutiert die kontinuumsmäßige Theorie der Kapillarität, die in Widerspruch zur Benetzungshysterese steht. Er weist auf seine experimentelle Feststellung der Kopplung der Benetzungshysterese mit Haftspuren beim Wasser auf Metallen hin. Hinsichtlich Einzelheiten sei auf seine demnächst in dieser Zeitschrift erscheinende Arbeit hingewiesen.

H. J. Antweiller-Bonn, beschrieb einen interessanten durch verschiedene Grenzflächenspannungen bei Quecksilber und Kupferamalgam verursachten Strömungseffekt.

I. N. Stranski und G. Wolff-Berlin-Dahlem, stellen fest, daß erzwungene Kondensation, z.B. beim Arsenik, stets nur dann auftritt, wenn 1. eine Anregung (Dissoziation oder Teildissoziation) der Molekeln durch Stöße von genügender Energieübertragung (thermische Anregung, Ionenstoß) stattfindet und 2. die angeregten bzw. dissoziierten Molekeln durch Hauptvalenzgitterbildung polymerisieren können. Die Untersuchungen der Vorgänge bei der erzwungenen Kondensation führten zu einer Revidierung der Theorie der Verdampfungsgeschwindigkeit von Kristallen (bzw. festen Körpern). Die hierfür maßgebende Anregungsenergie, die in der Regel — wegen der Aufteilung des Verdampfungsvorganges in mehrere Teilvorgänge — nur einen Bruchteil der Verdampfungswärme darstellt, beträgt bei anderen Modifikationen der gleichen Substanzen oft sogar ein Vielfaches der Verdampfungswärme. Ein solcher Fall tritt immer dann auf, wenn die Bausteine des festen Körpers einen anderen Polymerisationsgrad (speziell bei Hauptvalenzgittern) besitzen als die Dampfmolekeln. Hierbei kann das Verhältnis der Verdampfungsgeschwindigkeiten viele Zehnerpotenzen erreichen.

Bericht über die Tagung der Gruppe Kunststoffchemie im Verein Deutscher Chemiker in Leverkusen am 19. Oktober 1948

Von F. Horst Müller-Marburg

(Eingegangen am 2. 11. 1948)

Die erste Tagung der neugegründeten Fachgruppe für Kunststoff und Kautschuk der Gesellschaft Deutscher Chemiker in der britischen Zone brachte eine Reihe Vorträge, in denen Probleme der **Herstellung und der Eigenschaften hochmolekularer Substanzen** erörtert wurden.

Im 1. Vortrag von W. Kern-Mainz, stand die **Beschleunigung der Polymerisation** ungesättigter Bindungen mit Hilfe von Redox-Systemen zur Debatte. Der Vortragende gab einen allgemeinen Überblick über die heutigen Kenntnisse vom Polymerisationsprozeß. Entweder die Reaktion basiert auf einem Mechanismus freier Radikale oder auf dem polarisierter Doppelbindungen (Natriumbutadien). Beide Mechanismen gibt es und man kann sie streng unterscheiden. Sie sind auch nicht ineinander überführbar. Der Polymerisationsmechanismus durch freie Radikale wird durch Spuren von Sauerstoff gehemmt, der Polarisationskettenmechanismus dagegen ist auf diese Art nicht hemmbar. Im 1. Fall kann sich der Sauerstoff anlagern und bildet ein Peroxyd, das zum Kettenabbruch führt. Es zeigt sich nun, daß gleichzeitige Anwesenheit von einem die Polymerisation beschleunigenden Peroxyd und einem Reduktionsmittel die Polymerisation insgesamt beschleunigt, da aus dem Peroxyd und dem Reduktionsmittel neben zwei Ionen ein freies Radikal entsteht, das zu weiterer Polymerisation führt.

Im 2. Vortrag berichtete W. Becker-Leverkusen, von Arbeiten über den **Aufbau des Bunamoleküls.** Während beim Naturkautschuk das Molekulargewicht die Eigenheiten bestimmt, gilt dies für Buna nicht. Der Unterschied zeigt sich deutlich schon in der Empfindlichkeit gegenüber oxydierenden Medien. Zunächst wird aus Doppelbindungsbestimmungen in Kombination mit anderen Messungen der Nachweis erbracht, daß im Naturkautschuk die reine 1—4 Anlagerung besteht, während im Kunstkautschuk zum Teil 1—2 vorliegt, bei Emulsionspolymerisaten von letzteren nur 15%, beim Natriumbutadien u. U. bis 90%. Bei Mischpolymerisation mit Styrol (Buna S) entstehen zwar anfänglich auch reine Polysytrolketten, doch spielen diese schließlich keine Rolle, es herrscht praktisch ein echter Wechsel. Bezeichnend ist ferner, daß im Latex befindliche Polymerisate sämtlich in Lösung ausgeschüttet werden können, während sie, wenn einmal getrocknet, teilweise unlöslich werden. Aus der Kombination von Viskosităts und osmotischen Messungen wird schließlich ein sogen. Verzweigungsgrad ermittelt. Wenn dieser auch, wie die Diskussion ergab, dem absoluten Zahlenwert nach wahrscheinlich zu hoch ist, so stellt er doch eine Größe dar, die in charakteristischer Weise die Eigenschaften der Polymerisate kennzeichnet. Dieser Verzweigungsgrad nimmt z. B. stark zu mit der Ausbeute. Man erhält zwar später immer größere Moleküle, doch berechnet sich bei den ersten 6% Ausbeute ein Verzweigungsgrad von etwa 3, der bei 80% Ausbeute auf 200 angestiegen ist. Bei Verzweigungsgraden größer als 10 werden die Polymerisate nach dem Trocknen unlöslich. Styrolzusatz verringert die Verzweigung. Naturkautschuk gibt ebenfalls eine Verzweigung, die man wahrscheinlich einem Verschlingen der langen Moleküle zuschreiben muß. Durch Zugabe von Reglern während der Polymerisation läßt sich ein Verzweigungsgrad von 8 über den ganzen Ausbeutebereich erzielen, allerdings auf Kosten des Molekulargewichts. Geringere Verzweigungsgrade geben weichere und besser verarbeitbare Bunasorten. Die schmälere Polymerisationsgradverteilung des Naturkautschuks im Vergleich zu der breiteren des Buna führt ebenfalls zu besseren gummitechnischen Daten.

W. Kast—Krefeld, berichtete über Aussagen der **Röntgendiagramme von Zellulosefasern.** Das Wesentliche wurde schon im Bericht über die Clausthaler Physiker-Tagung gebracht. Bisher bestand ein Widerspruch zwischen Festigkeit und Orientierung, der sich nunmehr so löst, daß nur eine gute Achsenorientierung der Kristallite zu einer festen Faser führt. Bei trocken gestreckten Fasern werden nämlich im wesentlichen die Blättchenebenen orientiert. Über die wechselweise antiparallele Lagerung der Ketten aus Intensitätsverhältnissen der Reflexe 020 und 040 ergibt sich, daß die abwechselnde Orientierung der Ketten auch bei wiederausgefällter Zellulose vorherrscht. Man kann dies nur so verstehen, daß in den Xanthogenat-Lösungen noch diese Lagerung in gewissem Maße erhalten bleibt. Der kristalline Anteil wurde im Mittel zu 38% festgestellt (bei Naturfasern 70% nach P. H. Hermans), doch spielt dieses offenbar eine wenig ausschlaggebende Rolle für den Wert der Faser.

K. Stöckert-Hannover, berichtete über **neue amerikanische Kunststoffe** und greift dabei einige wenige heraus. Das Polyvinylidenchlorid, das Saran der Firma Dow (in Deutschland Diurith), erfordert besondere Vorsicht bei der Polymerisation (Explosionsgefahr!). Das amorphe Polymere ist weich und lappig und nicht sehr reißfest. Es kristallisiert bei tieferen Temperaturen sehr langsam, bei 80° sehr schnell und wird dann ähnlich hart und zäh wie Vinidur. Die Dichte liegt hoch (1,7). Es ist unbrennbar und in Kälte unlöslich, in Wärme in Dioxan löslich. Chemisch ist es außerordentlich stabil und wenig angreifbar. Bei 400% Verstreckung aus der kristallinen Modifikation erhält man schließlich Werte der Reißfestigkeit von 70 kg pro qmm, d. h. mehr als bei Polyamiden. Es läßt sich zu Fasern und Borsten verarbeiten. Das Tetrafluoräthylen (Teflon), über dessen Polymerisation nichts bekannt ist, erweicht erst bei 327°. Bis 290° ist es thermisch absolut stabil, zersetzt sich bei 400° und besitzt ein spezifisches Gewicht von 2,1—2,7. Es ist nur von schmelzenden Alkalimetallen angreifbar und selbst Königswasser gegenüber stabil. Leider ist es schwer bearbeitbar, das graubräunliche Pulver wird kalt verpreßt und dann gesintert. Auf der Strangpresse kann man mit sehr langsamem Arbeitsgang Stäbe und Rohre erzeugen. Folien erhält man durch Hobeln vom Block. Sie sind reckbar, doch schrumpfen sie in der Wärme. Das Material hat ausgezeichnete elektrische Eigenschaften, insbesondere den sehr niedrigen dielektrischen Verlustwinkel $2 \cdot 10^{-4}$ für alle Frequenzen. Eine besonders hervorzuhebende Eigenschaft ist die, daß es an keinem Stoff klebt. Es wird gern für Dichtungen verwendet.

Das Polymonochlortrifluoräthylen ist etwas leichter löslich und etwas leichter bearbeitbar, dafür auch etwas weniger wärmebeständig. Polyvinylfluorid gibt erhöhte Wärmebeständigkeit gegenüber PC. Es gibt wärmefeste Fäden. Die Erweichung liegt bei 170°, der Schmelzpunkt bei 190°. Bei 235° zersetzt es sich explosionsartig.

B. Hultsch-Wiesbaden, berichtet über seine Forschungen über die **Bildung von Phenolharzen.** Man vergleiche seine Arbeit in den „Kunststoffen" **38** (1948) 65 ff u. der Angew. Chem. A **60** (1948) 179, daß sich in den „Bakeliten" nicht nur Methyl-, sondern auch andere Brücken, z. B. Äthyl- und Äthylenbrücken bilden. Bei Härtungen mit Ammoniak kann auch Stickstoff in die Brücken eintreten.

In dem Vortrag von H. Logemann-Leverkusen, über die **Emulsionspolymerisation des Butadiens** bei tieferen Temperaturen wird gezeigt, daß man auf diese Art Polymerisate von besonders guten technischen Eigenschaften erreichen kann. Die Polymerisation geschieht bei etwa 0° C. Das beigegebene Dodezylmerkaptan RSH gibt ein Radikal, das zusammen mit dem Styrol zum Start führt, andererseits aber auch die Kette abbricht und sie mit CH_3 schließt. Es wirkt somit „regelnd". Um Wesentliches zu erzielen, sollte man statt in der Nähe des Eispunktes bei —140° C polymerisieren können. In den USA gibt es Verfahren dafür, über die leider nichts Näheres bekannt ist.

W. Ziegler-Mühlheim, prüfte auf andere Weise, inwieweit 1—2- und 1—4-Additionen des reinen Butadiens während der Polymerisation stattfindet. Alkalipolymerisationen ergeben bei + 100° vorzüglich 1—4-Addition, bei —80° vornehmlich 1—2-Addition. Radikalkettenpolymerisation zeigt temperaturunabhängig etwa 70% 1—4-Addition. Beim technischen Vorgang, bei der Herstellung des Natriumbutadiens, kann aber vielleicht ein dritter Prozeß eine Rolle spielen, der noch nicht klar ist. Es wurde weiter diskutiert, daß der Abbau auf Bernsteinsäure in statistischer Weise abhängt von der Aufeinanderfolge von 1—4 und 1—2 addierten Monomeren, so daß man beim Rückschluß vorsichtig sein muß und bei entsprechender Durchrechnung bisherige Widersprüche versteht.

Berichtigungen

Über die Reflexion weißen Lichtes an mit mehreren dünnen Schichten bedecktem Glase

Von P. Brauer — Kolloid-Z. **110**, 93 (1948)

Herr Dr. Hubert Schröder – München, hatte die Freundlichkeit, den Verfasser auf einen Fehler hinzuweisen, der indes ohne Einwirkung auf das Endergebnis der Arbeit ist, da er in einer Vorwegnahme einer späteren Spezialisierung besteht. Die ursprünglichen Gleichungen 5) und 6) sind — außer für $\lambda/4$-Schichten — unrichtig; sie müssen lauten:

$$r = aa^* = y_0^2 + y_1^2 + y_2^2 + \ldots \qquad 5]$$
$$+ 2\,\big[y_0 y_1 \cos\Delta_1 + y_1 y_2 \cos(\Delta_2-\Delta_1) + y_2 y_3 \cos(\Delta_3-\Delta_2) + \ldots$$
$$+ \quad y_0 y_2 \cos\Delta_2 + y_1 y_3 \cos(\Delta_3-\Delta_1) + y_2 y_4 \cos(\Delta_4-\Delta_2) + \ldots$$
$$+ \quad y_0 y_3 \cos\Delta_3 + y_1 y_4 \cos(\Delta_4-\Delta_1) + y_2 y_5 \cos(\Delta_5-\Delta_2) + \ldots$$
$$+ \quad \ldots\,\big]$$

und entsprechend:

$$R = \frac{1}{\int A\,d\lambda}\Big[(y_0^2+y_1^2+y_2^2+\ldots)\int A\,d\lambda \qquad 6]$$
$$+2y_0y_1\int A\cos\Delta_1 d\lambda + 2y_1y_2\int A\cos(\Delta_2-\Delta_1)d\lambda + \ldots$$
$$+2y_0y_2\int A\cos\Delta_2 d\lambda + 2y_1y_3\int A\cos(\Delta_3-\Delta_1)d\lambda + \ldots$$
$$+ \ldots\ldots\Big].$$

worin wieder überall von λ_1 bis λ_2 zu integrieren ist. Nach Gleichung 9a) ist einzufügen: „Vollkommen analog verläuft die Berechnung der in 6) noch vorkommenden Integrale

$$J_{kj} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} A\cos(\Delta k - \Delta j)\,d\lambda = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} A\cos\left(c_{kj}\,\lambda\,\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)d\lambda;$$

$$c_{kj} = c_k - c_j$$

Man hat offenbar in 7)-9) nur c_{kj} statt c_k und in 9a) k-j statt k zu setzen.
Am folgenden ändert sich dadurch nichts.

Eine röntgenographische Methode zur Bestimmung des Verhältnisses von kristalliner und amorpher Substanz in Zellulosefasern

Von W. Kast und L. Flaschner

Kolloid-Z. **111**, 14 (1948)

Beim Lesen der Korrektur wurde vom Verfasser eine Fußnote übersehen, die sich auf Punkt 4 der Zusammenfassung auf Seite 14 und 15 bezieht.

Die Fußnote hat folgenden Wortlaut:

Die entsprechenden Zahlenwerte in der vorhergegangenen Veröffentlichung des einen von uns (Flaschner), Ann. d. Phys. (6) **2**, 370 (1948) sind zu berichtigen. Mangels Unterlagen wurde das Übersetzungsverhältnis des benutzten Photometers um den Faktor 10 zu hoch eingesetzt. Es muß daher (S. 389) richtig heißen $\varrho = 69$ cm (statt 690) und $R = 39\cdot10^{-3}$ (statt $3{,}9\cdot10^{-3}$). Mangels Messungen wurde weiter X auf Werte zwischen 1 und 2 geschätzt, während erste orientierende Messungen unterdessen nur 0,3 bis 0,7 ergaben. Daher ist (S. 391) auch P zu berichtigen auf 35 bis $85\cdot10^{-3}$ (statt 13 bis $26\cdot10^{-3}$). So ergibt sich in Übereinstimmung mit den obigen Zahlen der kristalline Anteil A_k zu 30 bis 50% (statt 13 bis 23%).

Bücherbesprechungen

Kolloidchemisches Taschenbuch. Von A. Kuhn-Radebeul. 3. erweiterte Auflage, XVI/450 Seiten mit 138 Abbildungen. (Leipzig 1948, Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig KG.) Preis broschiert DM 19,—

Die rasche Folge der dritten Auflage zeigt wohl am besten, welcher Wertschätzung sich das vorliegende Buch erfreut. Die Änderungen gegenüber der 2. Auflage sind geringfügig. Das Kapitel über Makromoleküle wurde von seinem Bearbeiter H. Staudinger in bezug auf die neueren Ergebnisse ergänzt. So wäre eigentlich nichts hinzuzufügen als der Wunsch, daß diesem Werk weiterhin die Beachtung gezollt werden mag, die es verdient.

Zwei kleine Bemerkungen seien jedoch gestattet, die dem Ref. beim Lesen kamen. Es gibt heute schon zahlreiche Arbeiten, die eine sinngemäße Anwendung der Debyeschen Dipoltheorie auch auf organische Molekülkolloide zum Thema haben und die in keiner Weise Erwähnung finden, obwohl durch sie manche interessante Aussagen über die Beweglichkeit und Assoziation der Molekülketten und den kompakten Zustand makromolekularer Stoffe möglich werden. Dasselbe gilt insbesondere auch für die Betrachtung über dielektrische Verluste, bei denen man auch nach einer modifizierten Debyeschen Theorie, und nicht nur nach der Wagnerschen Vorstellung neue Zusammenhänge zwischen Aufbau und diel. Verlusten herstellen kann.

Außerdem könnte man vielleicht daran denken, ein besonderes Kapitel über die mechanischen Eigenschaften von Molekülkolloiden im festen Zustand, in dem Eigenschaften wie Plastizität und Elastizität, insbesondere auch Kautschuk- und Hochelastizität, Kaltverstreckbarkeit, Ordnungszustände und Texturen behandelt werden, einzufügen. Auch über diese Dinge, die gewissermaßen ein Gegenstück zu dem Staudingerschen Abschnitt darstellen, ist in den letzten Jahren eine große Zahl interessanter Arbeiten erschienen.

Es sei jedoch betont, daß diese beiden Bemerkungen des Ref. dem Wert des Buches und der Freude über das Herauskommen der dritten Auflage in keiner Weise Abbruch tun, und daß es weiterhin ein ausgezeichneter Ratgeber für Fachleute und eine kurze präzise Einführung für Anfänger in die Kolloidwissenschaft sein und bleiben wird. F. H. Müller (Marburg)

Kunststofftechnisches Wörterbuch. (Plastics Technological Dictionary). Von A. M. Wittfoht-Königswinter/Rhein. 316 Seiten mit 40 Abbildungen und 32 Tafeln. (München 1948, Carl Hanser Verlag). Preis Hlwd. DM 12,—.

Über die Berechtigung von Spezialwörterbüchern läßt sich streiten. Im allg. pflegt nämlich Fachliteratur in einer Fremdsprache leichter ohne Nachschlagen lesbar zu sein als irgendwelche belletristische Literatur zum Beispiel, oder gar Gedichte, Rätsel etc., eben wegen der Internationalität vieler Fachausdrücke.

Das vorliegende Lexikon jedoch zeugt in seiner ganzen Anlage von einem derartig guten Verständnis für die besonderen Notwendigkeiten, daß es mindestens in allen den Fällen, in denen es auf besondere Präzision des Ausdruckes ankommt, zum Beispiel auch beim Lesen von Patentschriften, eine ausgezeichnete Hilfe darstellt. Außerdem wird es auf einem solchen in der Entwicklung begriffenen Gebiet, wie schon im Vorwort betont, viele neue Ausdrücke geben, die in die großen Wörterbücher wie etwa dem Muret-Sanders, noch keinen Eingang gefunden haben und die man sich sogar in diesen nicht selbst zusammensuchen kann. Zuweilen ist der Ausdruck im Englischen und Amerikanischen sogar verschieden. Gewisse technische Einzelheiten zum Fachgebiet der plastischen Massen werden gleich, der Klarheit halber, an Abbildungen erläutert, eine sehr angenehm überraschende Methode (Beispiel: Konstruktionsteile der Spritzdüse etc.). Auch alle in der einschlägigen Technik aufgekommenen Abkürzungen sind angeführt und darüber hinaus in einer besonderen Tabelle nochmals zusammengefaßt. Sehr angenehm sind die Umrechnungstabellen für die verschiedenen Maßsysteme. Für die gebräuchlichsten Maße, inch in cm, pounds und ounces in g, Fahrenheit, in Grad Celsius usw. sind sogar Tabellen zum sofortigen Ablesen beigefügt. Nur wenigen wird gegenwärtig sein, daß es in ounces and pounds ein Handels- und ein wesentlich abweichendes wissenschaftliches (Münz-) Gewicht gibt, wie überhaupt die Verwendung des Nichtdezimalsystems in der angloamerikanischen Literatur es mit sich bringt, daß man doch meist irgendwo eine Umrechnung nachschlagen muß.

Gerade diese der Praxis angepaßten Feinheiten werden nach Meinung des Ref. das Wörterbuch zu einem wertvollen Hilfsmittel für rasches Lesen ausländischer einschlägiger Literatur werden lassen, und man kann wünschen, daß, wie im Geleitwort ausgesprochen, es durch rege Mitarbeit seiner Benutzer immer weiter ergänzt und ausgebaut werden möge. F. H. Müller (Marburg)

Handbuch der Werkstoffprüfung. Herausgegeben unter besonderer Mitwirkung der Staatlichen Materialprüfungsanstalten Deutschlands, der zuständigen Forschungsanstalten der Hochschulen, der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft und der Industrie, sowie der Eidgenössischen Materialprüfungsanstalt Zürich. Vierter Band: **Papier- und Zellstoff-Prüfung.** Bearbeitet und herausgegeben von Prof. Dr. R. Korn und Dr. Fr. Burgstaller. Band XVI, 396 Seiten mit 297 Abb. und 38 Tafeln, teilweise mehrfarbig. (Berlin 1944, Springer-Verlag). Preis broschiert DM 48,—.

Der vorliegende Band ist gleichsam als Ersatz der Fortführung des bekannten Buches von W. Herzberg über die Papierprüfung aufzufassen. Der eine seiner Autoren (R. K.) hat bei der letzten (6.) Auflage des Herzbergschen Buches noch mitgewirkt. Für die Aufnahme als Band IV in die Reihe des von Prof. Dr. Ing. E. Siebel herausgegebenen Handbuches für Werkstoffkunde wurde es allerdings weitgehend umgearbeitet und erweitert. Das gilt insbesondere für die Berücksichtigung der deutschen Einheitsnormen. Die theoretischen Grundlagen der einzelnen Prüfverfahren und die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten, von denen die mechanisch-technischen und physikalischen Prüfungen beherrscht sind, wurden stärker herausgestellt, andrerseits hinsichtlich der chemischen Prüfverfahren auf das 1943 erschienene Buch von R. Sieber: „Die chemisch-technischen Untersuchungsmethoden der Zellstoff- und Papierindustrie" weitgehend hingewiesen und zurückgegriffen. Die Abschnitte über die Morphologie

und Unterscheidungsmerkmale der Faserarten, ferner über Flecke wurden nach entsprechenden Ergänzungen zusammen mit etwa einem Drittel der früheren Abbildungen übernommen, ebenso die meisten mikrophotographischen Tafeln.

Das Buch enthält seinem Titel entsprechend keine Darstellung der Papierfabrikation. Es würde dies nicht nur dem Thema widersprechen, sondern auch selbst bei nur andeutungsweiser Behandlung den Umfang zu stark vergrößern. Es ist im Druck außerordentlich stark und geschickt gegliedert. Zahlreiche ausgezeichnete Abbildungen, auch der gebräuchlichen Apparate, und vielseitige Tabellen unterstützen den Text wirksam. Die mikrophotographischen Tafeln sind teils in Buntdruck ausgeführt. Die ganze Aufmachung ist hervorragend, zumal es noch im Jahre 1944 erschien.

Das Buch dürfte damit für den Fachmann auf diesem Gebiet das beste heute erreichbare und zugleich vollständigste Werk über die Papier- und Zellstoffprüfung sein und wird zweifellos das frühere Herzbergsche Buch in jeder Hinsicht voll ersetzen und ein unentbehrliches Handbuch werden. F. H. Müller (Marburg)

Einführung in die Kernphysik. (Meyers kleine Handbücher.) Von W. Riezler-Bonn. 3. Aufl. 247 Seiten mit 84 Abbildungen und einigen Farbtafeln. (Leipzig 1944, Bibliographisches Institut).

Das Gebiet der Kernphysik hat im vergangenen Jahrzehnt eine derart stürmische Entwicklung genommen und so großes allgemeines Interesse gewonnen, daß die rasche Folge der drei Auflagen schon allein hierdurch verständlich sein würde. Heute sind viele weitere Bücher auf diesem Gebiete erschienen. Und man darf wohl annehmen, daß auch für das vorliegende inzwischen längst eine Neuauflage in Vorbereitung ist. Die übersichtliche Anordnung macht das Buch weiterhin zur raschen Orientierung vor allem für den dem Gebiet Fernerstehenden sehr wertvoll und erspart das eigene Zusammensuchen aus der Literatur. Das Gebiet selbst wird auch für den Kolloidiker in Zukunft immer mehr von Interesse werden, da die kernphysikalischen Methoden neue Wege für die Kolloidforschung zu beschreiten gestatten werden. Als Beispiel sei erwähnt die Erforschung der Mutation oder die Bestimmung von Durchlässigkeiten und Austauscheffekten mit Radioelementen. Über die Uranspaltung durfte ja beim Erscheinen dieser Auflage noch nichts gesagt werden. Sie wird von ungeheuren wirtschaftlichen und wissenschaftlichen Folgen sein. Sie gestattet uns schon heute in der Uran-Pile die Herstellung radioaktiver Isotope von fast allen Elementen und darüber hinaus die Herstellung neuer. Ein Traum der alten Alchemie ging, wenn auch ein wenig abgeändert, in Erfüllung.

Gerade darum ist jetzt noch die vorliegende Darstellung der seinerzeitigen Ergebnisse in verständlicher und klarer Weise wertvoll, wie auch die beigegebenen Farbtafeln stets eine einfache und leichte Übersicht über die möglichen Elemente und die gegenseitige Umwandlung dieser ineinander geben. Man kann nur wünschen, daß es bald zur Ergänzung des Buches in Hinsicht auf die neue Entwicklung kommt.

F. H. Müller (Marburg)

Einführung in die theoretische Physik. Von Prof. Dr. F. Hund-Jena. Band I, Mechanik (Meyers kleine Handbücher Band 45—46). 2. ergänzte Auflage, 303 Seiten mit 128 Abbildungen. Band II, Theorie der Elektrizität und des Magnetismus (Meyers kleine Handbücher Band 47—48). 297 Seiten mit 1 Tafel. Band III, Optik (Meyers kleine Handbücher Band 49—50). 208 Seiten mit 100 Abbildungen. (Leipzig 1945/47, Bibliographisches Institut).

Das hervorragende didaktische Geschick des Verfassers ist bekannt. Man wird also mit Freuden begrüßen, auch von ihm einen Querschnitt durch das Gebiet der (klassischen) theoretischen Physik in Form der vorliegenden Bände in der Literatur vorzufinden. Die mathematischen Voraussetzungen sind so gering als möglich gehalten worden: die Grundbegriffe der Differential- und Integralrechnung und der analytischen Geometrie genügen. Die Darstellung schreitet vom Einfachen zum Komplizierten fort und ist so gefaßt, daß die weiteren notwendigen mathematischen Hilfsmittel im Laufe der Entwicklung klargelegt werden. Ausgehend von den einzelnen Grundgesetzen führt die Darstellung zu immer allgemeineren Zusammenhängen: z. B. im Band Mechanik ausgehend von der Statik, den Hebelgesetzen usw. über das Grundgesetz der Mechanik schließlich fortschreitend zur Vollendung der Mechanik mit den Lagrangeschen Bewegungsgleichungen.

In der Theorie der Elektrizität wird besonderer Wert auf das Denken in (elektromagnetischen) Feldern gelegt. Die mathematischen Schwierigkeiten, von vornherein dreidimensional rechnen zu müssen, werden meisterhaft überwunden und die Darstellung durch klare Skizzen anschaulich unterstützt. Die in der Elektrizitätslehre stets auftretende Problematik der Maßsysteme wird ebenfalls elegant gelöst und gezeigt, daß je nach der Anwendung es verschieden bequeme Möglichkeiten gibt, die untereinander völlig gleichwertig sind, und daß die Frage des Maßsystems kein eigentlich physikalisches, sondern mehr ein Problem der Praxis darstellt. Wiederum wurde der Weg vom Speziellen zum Allgemeinen, von der Elektrostatik und der Magnetostatik über den stationären Strom und die Gesetze der Induktion zum elektromagnetischen Feld (Maxwell) gewählt. Dieser Band schließt mit einer kurzen Betrachtung über die Lorentzschen Gedankengänge.

In der Optik wird der Strahlendarstellung, in der in weitgehender Weise die optische Abbildung elegant abgehandelt wird, sehr bald die Wellendarstellung zur Seite gestellt und mit deren Hilfe dann die Ausbreitung des Lichtes in isotropen Körpern und Kristallen behandelt. Wiederum unterstützen einfache klare Skizzen sehr anschaulich das Gebrachte. Dispersion und Metalloptik als Kapitel über speziellere Wechselwirkung der Materie beschließen das Buch. Quantenmechanische Probleme werden nicht behandelt. Sie sind einem angekündigten weiteren Band zugedacht. Ebenso wurden nicht die molekulartheoretischen Ausdeutungen z. B. der elektrischen und magnetischen Materieeigenschaften aufgenommen. Auch die Kontinuum-Hydrodynamik wurde nicht im mechanischen Band hinzugenommen.

In sämtlichen 3 Bänden findet sich am Schluß ein kleines historisches Kapitel, in dem die wesentlichsten Entwicklungspunkte des betreffenden Gebietes zusammengestellt sind.

Die vorliegenden 3 Bände stellen eine ausgezeichnete, in sich geschlossene Einführung in die

Grundlage der theoretischen Physik dar, und haben sich, wie die nach kürzester Zeit notwendigen Neuauflagen zeigen, ihren Platz in der Literatur schon erobert.

Man kann nur den Wunsch äußern, daß die Reihe in Bälde durch eine schon angekündigte Darstellung der Grundlagen der Thermodynamik ergänzt werden möge. F. H. Müller (Marburg)

Lehrbuch der organischen Chemie. Von Prof. Dr. W. Langenbeck-Rostock. 7. verbesserte und ergänzte Auflage, XVI/538 Seiten mit 5 Abbildungen. (Dresden und Leipzig 1948, Verlag von Theodor Steinkopff.) Preis gebunden DM 15,—

Wenn seit 1938 der „Langenbeck" trotz der zeitbedingten widrigen Umstände in 7 Auflagen erschienen ist, so bedarf es keines weiteren Hinweises mehr dafür, daß er bei den Studierenden die beste Aufnahme gefunden hat und heute zu einem der begehrtesten Lehrbücher der organischen Chemie gehört. Der Grund hierfür liegt in der Abhandlung des Stoffes in zwei getrennten Büchern, von denen das erste die Grundzüge der organischen Chemie, das zweite spezielle Arbeitsgebiete (Kohlenhydrate, Eiweißstoffe, Isopren-Abkömmlinge, Farbstoffe, Alkaloide und andere stickstoffhaltige Naturstoffe, Katalyse in der organischen Chemie) behandelt. Diese glückliche Zweiteilung erleichtert dem Anfänger die Benutzung des Buches wesentlich. Dem Fortgeschritteneren kommt sie bei der Erarbeitung einer Übersicht über die erwähnten speziellen Arbeitsgebiete und für die Vertiefung seiner Kenntnisse und seines Verständnisses auch für biologisches Geschehen zugute. Das Buch ist sowohl für Studierende der Chemie wie auch für Studierende aller Fachrichtungen, für deren Studium die Chemie als Grundwissenschaft unentbehrlich ist, in gleicher Weise geeignet.

Neu aufgenommen wurden Hinweise auf als Chemotherapeutika bewährte Sulfonamide, auf das Reppesche Verfahren zur Gewinnung des Butadiens aus Azetylen und Formaldehyd und ein Abschnitt über Penicillin. Die Ausführungen über das Biotin wurden dem Stand der neueren Forschungsergebnisse angeglichen. Das Kapitel Farbstoffe ist um einen Abschnitt über Polymethinfarbstoffe mit Bemerkungen über die Sensibilisierung photographischer Schichten erweitert.

Daß der Umfang des Buches manchen Verzicht und manche Kürze in der Darstellung bedingt, ist verständlich. Der fast völlige Verzicht auf die Behandlung der Theorie der Kohlenstoffbindung in einem Lehrbuch der organischen Chemie scheint allerdings unter den heutigen Verhältnissen, wo dem Studenten in der Regel aus zeitbedingten Gründen nur die Anschaffung einer sehr beschränkten Anzahl von Büchern möglich ist, nicht mehr angebracht. Bei der Besprechung der Bildung des Äthylenbromids in dem Abschnitt Olefine sollte auf die Bedeutung dieser Reaktion für den Nachweis und die quantitative Bestimmung von Doppelbindungen hingewiesen werden. Auch vermißt man an dieser Stelle die Erwähnung des Baeyerschen Reagens und die der Bedeutung der Ozonide für die Feststellung der Lage von Doppelbindungen. Zwecks Ausmerzung einer Verwechslung sei darauf hingewiesen, daß auch in dieser Auflage für das Indanthrendunkelblau BO (Violanthron) das Formelbild des Indanthrenvioletts R extra (Isoviolanthron) wiedergegeben wurde.

Bezüglich der Schreibweise von „Karotin, Krozin, Kalziumkarbid, Zyan, Zerylalkohol, Zyklobutan" und anderen Wörtern sei der Wunsch geäußert, doch auch in den Lehrbüchern die in den Fachzeitschriften übliche Schreibweise beizubehalten.

F. Krollpfeiffer (Gießen)

Referate

III. Kolloidforschung

Hauser, E. A.-Cambridge/Mass., **Chemie des Elements Silicium** (J. Phys. and Colloid Chem., **52**, 1165, 1948).

Die Geschichte der Kolloidchemie von Silicium wird als Beweis dafür gebracht, daß dieser Zweig der Kolloidwissenschaft sogar älter ist als die Bezeichnung „KOLLOID" selbst.

Es wird der Nachweis gebracht, daß die Auffassung, gewisse Eigenschaften, wie hohe Viskosität von Lösungen und Gelierung, seien auf organische Substanzen beschränkt, nicht den Tatsachen entspricht. Es wird auf die Ähnlichkeit der Reaktionen hingewiesen, welche für die Bildung organischer und silikoser Kolloide verantwortlich sind. Es wird der Vorschlag gemacht, eine einheitliche Terminologie für diese Reaktionen einzuführen.

Verschiedene kolloide Phänomene, die für Siliciumverbindungen charakteristisch sind, und ihre Bedeutung für Wissenschaft und Industrie werden besprochen. Es wird auf die Vielseitigkeit dieses neuen Gebietes hingewiesen und der Vorschlag gemacht, es „Silicium-Chemie" (Silicic chemistry) zu nennen. Ernst A. Hauser (Cambridge)

Hoff, E. A. W., **Osmotischer Druck und Molekulargewicht hochpolymerer Lösungen.** (Trans. Faraday Soc. **40** 233, 1944.)

Die Messungen der Konzentrationsabhängigkeiten des osmotischen Druckes von Azetylzellulose und Polymethylmethakrylat zeigen, daß die erhaltenen Kurven nie eine Gerade sind. Die Durchbiegung bei der Auftragung im System Konzentration—Wasser und Konzentration—Gramm Substanz ist einander entgegengesetzt und ihre Extrapolation auf den Wert Null gibt bei beiden die gleiche Zahl. Hieraus geht hervor, daß beide Auftragungsmethoden zulässig sind. Ferner ließ sich an beiden Stoffen bestätigen, daß mit der Änderung des Polymerisationsgrades eine geringe Änderung des Anstieges der Viskositätskurve Hand in Hand geht. Orthmann (Berlin)

Courty, C., **Über die magnetischen Eigenschaften des an Aktivkohle adsorbierten Sauerstoffs.** (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **216**, 769, 1943.)

Da die bei der Adsorption herbeigeführten Änderungen im magnetischen Verhalten des O_2 zu gering sind, um die stärkeren Veränderungen bei adsorbierter Luft zu erklären, wird vermutet, daß die Hauptwirkung dem Wasser zuzuschreiben sei.

Liesegang † (Bad Homburg)

Signer, R.-Bern, **Zur Chemie und Kolloidchemie des Eiweißes.** (Klin. Wschr. **23**, 179, 1944.)

Auch Chromatographie, Kataphorese und spezifische Fällungen trennen die Aminosäuren nur sehr unvollkommen. Bei der Ultrazentrifugierung zeigen sich Eiweiße als kugelig. Die Kataphorese leistet in der Aufteilung noch mehr. Wesentliche

Aufschlüsse brachte die Ausbreitung in monomolekularen Schichten, wobei sich die Ketten entfalten.
Liesegang † (Bad Homburg)

Težak, B. und Matijević, E.-Zagreb, **Über die Bestimmung der Dimension verschiedener Kationen in wässeriger Lösung mittels Koagulationsmessungen der Fällungssysteme des Silberbromids.** (Arh. Kemiju **19**, 29—37, 1947. Original englisch.)

Aus der Fällungsgeschwindigkeit der Systeme $AgNO_3$ (0,0001 normal) — HBr (0,0004 normal) — und H-, K-, Mg-, Ca-, Sr-, Ba-, Al- und La- Nitrat wurden die Fällungswerte der erwähnten Kationen gewonnen, die als Gegenionen zu den negativ geladenen Primärpartikeln des Silberbromids wirkten. Sämtliche Messungen wurden tyndallometrisch bei 20° mittels des Pulfrich, Photometers in Kombination mit dem Zeißschen Trübungsmesser und zwar in drei Spektralgebieten (blau, rot und grün) ausgeführt. Auf diese Weise konnte man unter Verwendung der tyndallometrischen Dispersionsquotienten-Methode (DQ_T-Methode) die Größe der Primärpartikeln bestimmen. Als Fällungskonzentration der Kationen wurde die Extrapolation auf Null des Trübungswertes der 10-Minuten Kurve des Konzentrationtyndallograms im grünen Lichte genommen. Diese 10-Minuten Werte zeigen nämlich, bei der tyndallometrischen sowie dispersoidanalytischen Zeitkurve den größten Sprung in der Geschwindigkeit und dem Charakter der Fällung. Auf Grund der schon früher ausgeführten theoretischen Beziehungen zwischen Fällungskonzentration und Größe der Radien verschiedener Gegenionen — B. Težak, Z. physik. Chem., **A 191**, 270, 1942 — wurden die Größen einzelner Kationen berechnet. Sämtliche experimentelle Daten sind graphisch und tabellar dargestellt. — Die allgemeine Formel, die zur Berechnung der Ionenradien diente, lautet

$$2\,r_{i^{z+}} + {}_{Co}d_{\zeta Br/i^+} = -\frac{{}_{Co}d_{\zeta Br/i^+}}{z} \cdot \log {}_{Co}C_{i^{z+}}$$

in der r_{iz+} den Radius des Fällungsions, ${}_{co}d_{\zeta Br/i+}$ die kritische ζ-Entfernung der äußeren Sphäre des adsorbierten Br-Ions (Stabilisationsion) von der Einheit der positiven Ladung, ${}_{co}d^{Br/i+}_{\zeta+}$ diese kritische Entfernung von der Mitte des Br-Ions, und ${}_{co}C_{iz+}$ die kritische Konzentration des fällenden Gegenions bedeutet. Nach den gewonnenen Resultaten sind wahrscheinlich H-, Mg-, Zn- und Ca-Ionen mit einer Molekel Wasser hydratisiert und das Al-Ion mit zwei Molekeln Wasser verbunden. Die K-, Sr-, Ba- und ev. La-Ionen zeigen Ionenradien, die genau den Dimensionen entsprechen, die auf Grund röntgenographischer Analyse heteropolarer Kristalle erhalten wurden.
E. Matijević (Zagreb)

IV. Methoden, Apparate, Analyse

Hauser, E. A.-Cambridge/Mass. u. Michaels, A. S., **Grenzflächenspannung bei hohen Temperaturen und Drucken** (J. Phys. and Colloid Chem., **52**, 1157, 1948).

Ein neuer Apparat zur Bestimmung der Grenzflächenspannung bei höheren Temperaturen und Drucken wird beschrieben. Zur Anwendung gelangte die Methode des hängenden Tropfens. Die Anwendung des Apparates zum Studium der Grenzflächenspannung zwischen Öl und Wasser und seine Bedeutung für die Bohrung von Ölquellen wird erörtert. Ernst A. Hauser (Cambridge)

Flammersfeld, A.-Berlin-Dahlem, **Polystyrol für elektrostatische Versuche.** (Kunststofftechnik **13**, 70, 1944).

Es wird kurz beschrieben, wie sich sämtliche elektrostatischen Grundversuche besser mit einem Polystyrolstab als dem bisher üblichen Hartgummistab durchführen lassen. Es ist dies auf die höhere Dielektrizitätskonstante zurückzuführen, die eine bessere Trennung der Elektrizität in positive und negative Ladungen ermöglicht.
Orthmann (Berlin)

Weil, K., und W. Kuhn-Basel, **Untersuchungen über den optischen Reinheitsgrad von Aminosäuren in natürlichen Eiweißstoffen.** (Helv. chim. Acta **27**, 1648, 1944.)

Der negativ drehende Antipode von 1,1'-Dinaphthyl-2,2'-dioxy-3,3'-dikarbonsäure gibt mit d (—)-Leuzinmethylester ein gut kristallisierendes, schwerlösliches Salz. Das mit l(+)-Leuzinmethylester entstehende Salz ist dagegen leicht löslich. So wird die Unterscheidung der beiden Antipoden dieser Aminosäure leicht möglich.

Im Roßhaar alter Pferde zeigten sich bis 3,3 Proz. der d-Form. Dasjenige junger Pferde war frei davon. — Die Hydrolyse sowie die Veresterung der Eiweiße bringt keine Razemisierung.
Liesegang † (Bad Homburg)

Hintermaier, A.-Düsseldorf, **Über den Nachweis von Relatin bzw. Tylose.** (Fette, Seifen **51**, 367, 1944.)

Seit Einführung synthetischer waschaktiver Stoffe sucht man die Netzwirkung dieser Stoffe durch Zusatz von Kolloiden zu ergänzen. Nach Stärke und Pektinen folgten Zelluloseabkömmlinge. Deshalb besteht der Wunsch, letztere in Waschmitteln nachweisen zu können. Unter dem Namen Tylose geht sowohl Methylzellulose wie auch zelluloseglykolsaures Na, letzteres auch als Relatin oder Fondin.

Der Hauptwert wird hier auf die mikroskopische Form der gequollenen Faserreste gelegt, auch nach Anfärbung mit Methylenblau, Neokarmin oder Jod. Da die Tylosen perlschnurartig aufquellen, kommen sie nicht in Betracht, wenn glatte Formen vorliegen. Zelluloseglykolsaures Na bläht im Gegensatz zur Methylzellulose beim Veraschen stark auf.
Liesegang † (Bad Homburg)

VI. Biochemie und Medizin

Schneider, E.-Celle, **Über die Bedeutung des Kohlehydrats im Kollagen.** (Vortrag auf der Tagung der Gesellschaft für physiologische Chemie in Frankfurt a. M. vom 29. 9. bis 1. 10. 1948).

Dem Vortragenden gelang die Isolierung des Kohlenhydrat-Anteils im Kollagen. Jener besteht aus 1 Galaktose, 1 Glukose, 1 Glukosamin und einer Verbindung mit 2 N-Atomen, von denen ein N als NH_2-Gruppe vorliegt. Der stickstoffhaltige Anteil ist weder Prolin, Arginin noch Histidin. Er gibt keine Fehling-Reaktion. Glukose und Galaktose scheinen über ihre glukosidischen Gruppen

verknüpft zu sein. Vieles spricht für die Annahme, daß die stickstoffhaltige Substanz ein ringförmiges Kondensationsprodukt ist, ähnlich wie es Bertho an Glukosaminpeptiden nachgewiesen hat. Nähere Aussagen sind nicht möglich, da die experimentelle Arbeit an diesem Punkte abgebrochen werden mußte. Vortr. entwickelte einige Gedanken über die Bedeutung des Kohlenhydrat-Anteils im Kollagen, im Zusammenhang mit zwei Elektronenmikroskopaufnahmen von Senti. Die charakteristische Querstreifung senkrecht zur Fibrillenachse hat einen Abstand von 640 Å. Diese steht in Übereinstimmung mit dem von Kratky errechneten größten Netzebenenabstand, aus den mit der kleinen Winkelmethode erhaltenen Röntgeninterferenzen. Kratky schließt, daß die herausfallende Intensität dieses Netzebenenabstandes eine deutliche Maskierung der Peptidkette ist. Dieser Schluß wird durch Elektronenmikroskopaufnahmen bestätigt. Vortr. erwähnt, daß der Abstand von 640 Å der längsten ununterbrochenen Peptidkette, d. h. der Kollagenmolekel, entspricht. Diese Peptidkette besteht aus 216 Aminosäuren (in Übereinstimmung mit Graßmann und unter Auswertung eigener Kollagen-Analysen und der jüngst von Chibnall mitgeteilten Zusammensetzung der Aminosäuren.) Innerhalb dieser 216 Aminosäuren herrscht ein gesetzmäßiger Aufbau, worauf die Röntgenanalyse und die Elektronenmikroskopaufnahmen von Senti hinweisen. Die in jenen Aufnahmen mit Hilfe von Phosphorwolframsäure erkennbar gemachten 6 Untereinheiten sind vielleicht dem Lysin zuzuschreiben. Vortr. entwickelt für die Struktur der Kollagenfibrillen folgendes Bild: Parallele Packungen von gleichen Peptidketten mit 640 Å Länge sind längst der Fibrillenachse aneinander gereiht. Ihre Verbindung wird durch einen nicht peptidartigen Zwischenkörper von geringer räumlicher Ausdehnung hauptvalenzmäßig vermittelt. Als Zwischenkörper kommt der isolierte Kohlenhydratbestandteil des Kollagens in Betracht. Der Zuckeranteil steht zu dem aus 216 Aminosäuren errechneten Gewicht der Kollagenmolekel von etwa 20000 in einem ganzzahligen Verhältnis. Auf zwei Kollagen-Molekeln kommt ein Oligosaccharid aus 1 Glukose, 1 Galaktose, 1 Glukosamin. Zwei Bindungen der Oligosaccharid-Kollagenverknüpfung werden als leicht aufspaltbar angesehen (vielleicht Ester-Bindung). Eine stellt die schwer aufspaltbare Zucker-Stickstoffbindung dar. Eine markante Eigenschaft des Kollagens, durch heißes Wasser in Gelatine überzugehen, findet mit diesem Bild eine zwanglose Erklärung.

H. M. Rauen (Frankfurt a. M.)

Hoffmann-Ostenhof, O., W. Weis u. O. Kraupp, **In-vitro-Versuche über die Methämoglobinbildung durch Chinonderivate.** (Experientia **3**, 414, 1947.)

Bei der Oxydation von Hämoglobin durch Chinone zeigt sich nicht die nach Heubner zu erwartende einfache Abhängigkeit der Potentialunterschiede der reagierenden Redoxsysteme, so daß offenbar noch konstitutionelle Faktoren mitwirken. Pfeiffer (Bremen)

McCutcheon, F. H., **Spezifische Affinität zum Sauerstoff des Hämoglobins von Elasmobranchiern und Schildkröten.** (J. cell. a. comp. Physiol. **29**, 333, 1947.)

Nach Untersuchung der Dissoziationskurve des Oxyhämoglobins ist die Affinität zu O_2 bei Haien > Rochen, Landschildkröten > Wasserschildkröten und Embryonen > ausgewachsene Tiere. Pfeiffer (Bremen)

Östergren, G., **Ein wirksames Mittel zur Erzeugung klebriger Chromosomen.** (Hereditas **30**, 213, 1944.)

In $^1/_2$ mol. und höheren Konzentrationen bewirkt Äthylenglykol deutliche Klebrigkeit der Chromosomen (Allium). Ob es sich um eine Nukleinsäurebeeinflussung handelt, wie Darlington (Nature **149**, 66, 1942) bei Beadle's Mais-Mutation vermutet, bleibt zu untersuchen.

Pfeiffer (Bremen)

Romanoff, A. L., **Bioelektrische Potentiale und Lebenstätigkeit des Eies.** (Biodynamica **4**, 329, 1944.)

Eier und Embryonen in Entwicklung zeigen ein zum Medium negatives Potential, das während der frühen Zellteilungen Schwankungen (bei Fundulus in der Größenordnung von 0,05 mV) erfährt. Bei Vogeleiern sind die Potentiale in befruchtetem Zustande größer als vorher (beim Hühnchen 0,8 gegen 0,2 mV); sie wachsen in der neurogenetischen und sinken in der organogenetischen Periode. Im Hühnchenblastoderm und Embryo werden Potentiale zwischen Kopf- und Schwanzregion gemessen. Alle Potentiale können erhöht werden durch elektrische Reizung, Röntgen- und UV-Strahlen, Hochfrequenzfelder und wahrscheinlich durch erhöhte O_2-Konzentration. Pfeiffer (Bremen)

Beutner, R. u. T. C. Barnes, **Der Ursprung von Elektrizität im Nervensystem.** (Biodynamica **5**, 117, 1945.)

Besser als die Ionentheorie finden Verff. begründet die der Phasengrenzpotentiale an Kollodiummembranen in Kontakt mit Salzlösungen. Hier wird dargelegt, wie Azetylcholin in wäßriger Phase ein negatives Potential gegen Cholesterin hervorruft (Lösungsmittel für Nerven- oder Gehirnextrakte als Ölphase) und die an lebenden Nerven gefundenen Potentiale und die negative Schwankung einleuchtend zu erklären vermag. Pfeiffer (Bremen)

Gäumann, E., **Die kutikuläre Transpiration.** (Z. Bot. **38**, 225, 1942.)

Eine ausführliche Zusammenfassung der Versuche eines Jahrzehnts. Die Verdunstungszunahme bei abnehmender Luftfeuchtigkeit verläuft nach einer Exponentialkurve mit einem Exponenten. Die auffallend niedrigen Werte im Vergleich zu freien Wasserflächen ergeben sich durch plasmatische und strukturelle Filterwiderstände; von geringerem Einfluß sind Unterkühlung der Blätter und Dampfdruckerniedrigung durch Salzausscheidung. Die Windwirkung besteht im Abreißen von Wassermolekeln aus der Grenzschicht (bis zu Geschwindigkeiten von 1 m/sec), in zerrendem Öffnen der Spaltöffnungen (wechselnd je nach Spaltenlänge und -breite, speziellem Bau usw.) und plasmatischen Veränderungen der Zelle (Schütteleffekt, wodurch der Filterwiderstand herabgesetzt wird, und Mizellzerfall, wodurch verbesserter Wassernachschub).

Pfeiffer (Bremen)

Ålvik, G., **Atmung und Arbeit in Pflanzen.** (Skrift. Norke Vidensk.-Akad. **1942**, Nr. 6.)
Theoretische Behandlung der früher entwickelten „Atmungsarbeitstheorie", die die enge Beziehung zwischen Atmung, Negativität des Plasmas und zellulärer Arbeitsleistung (Verbrauch der atmungsbedingten negativen Ladung durch Arbeitsleistung) — hier u. a. an Vorgängen der Permeation, Salzanhäufung, des Stofftransports, der Reizreaktion in Verbindung mit Aktionspotentialen, der Wachstumsvorgänge, Licht- und Schwerewirkungen — beschreibt [ohne allerdings andere mögliche Deutungen immer zu widerlegen].
Pfeiffer (Bremen)

Landahl, H. D., **Mathematische Biophysik der Zellatmung II.** (Bull. Math. Biophys. **1**, 1, 1939.)
Nach Bestätigung früherer Ergebnisse (Growth **1**, 263, 1937) werden mancherlei allgemeine Reaktionen betrachtet, wie eine mit Oxydationsenergie verbundene Resynthese, die Wirkung für die Oxydation benötigten Katalysematerials usw., wobei Ausdrücke für den glykolytischen Koeffizienten in Termen von Zellparametern ausgedrückt werden. Pfeiffer (Bremen)

Conway, E. J. u. O'Malley, E., **Natur des Kationenaustausches während kurzfristiger Hefe-Fermentation.** (Nature **153**, 555 1944.)
Die Versuche zeigen, wie bei der Glukosegärung die Kationen nicht zusammen mit der Phosphorsäure eintreten, sondern gegen H' ausgetauscht werden, die in den Zellen bei Bildung von Phosphorbrenztraubensäure frei werden (Parallelität von pH-Verschiebung und K-Abnahme der Nährlösung, bei Hemmung der Säurebildung sofort K'-Abnahme). Das Verhältnis K'/H' in der Außenlösung unterscheidet sich von dem der Zelle, so daß für die Auswechslung nur Teile der Zelle in Betracht kommen. Die Permeationskurve für Harnstoff beweist das Vorkommen von Stellen verschiedener Permeabilität an der Zelloberfläche. Pfeiffer (Bremen)

Knüchel, F.-Karlsruhe, **Die Wirkung von Thrombin auf die Blutkörperchensenkung.** (Biochem. Z. **318**, 246, 1947).
Durch Zusatz von Thrombin zu defibriniertem Blut oder gewaschenen Erythrozyten vom Menschen, Kaninchen, Schwein, Rind und Pferd wird die Blutkörperchensenkung in völliger Parallelität zur Gerinnungsaktivität des Thrombinpräparates beschleunigt und durch gerinnungshemmende Substanzen wie Heparin oder Lignin gehemmt. Am deutlichsten tritt die Senkungsbeschleunigung bei gewaschenen und in 0,85% NaCl aufgenommenen Kaninchenerythrozyten zutage, die gleichzeitig durch Thrombin aggregiert werden. Die hohe Adsorptionsaffinität des Thrombins gegenüber Erythrozyten ist also Voraussetzung für die geschilderten Beobachtungen. Ihre physiologische Bedeutung darf jedoch nicht überschätzt werden, da die Senkungsversuche nicht bei physiologischem pH ausgeführt wurden. Schultze (Marburg)

Dyckerhoff, H., und R. Marx-Straßburg und München, **Über Heparinkomplement und eine Methode seiner vergleichenden Bestimmung im Blute.** (Biochem. Z. **316**, 255, 1944.)
Im Gegensatz zu den sich nahezu indifferent verhaltenden Globulinfraktionen erweist sich die Albuminfraktion des Plasmas in der von den Autoren ausgearbeiteten Prüfungsmethode als ein wirksames Komplement für die Antithrombinwirkung des Heparins. Zur Erzielung eines antithrombischen Wirkungsoptimums ist eine bestimmte von der Temperatur abhängige Kontaktzeit für Heparinkomplement und Heparin sowie die Einhaltung bestimmter Dosierungen erforderlich. Die Haltbarkeit des Heparinkomplements ist beschränkt. Nach 3—4 Wochen Aufbewahren bei 4° C oder nach 5 Minuten Erhitzen auf 56° C erlischt die Wirksamkeit. Da das Serum- bzw. Plasmaantithrombin unter diesen Bedingungen beständig ist, kann es nicht identisch mit dem Heparinkomplement sein. Letzteres wird auch durch Schütteln mit Chloroform und Trocknung nach Azetonfällung geschädigt. Thrombokinase entfaltet eine starke Antiheparinwirkung bei der Thrombinbildung und eine schwächere in der zweiten Gerinnungsphase. Die Wirkung von intravenös verabreichtem Heparin wird durch Nachinjektion von Toluidinblau nicht aufgehoben.
Schultze (Marburg)

Hanson, H., **Verdaulichkeit und Fütterungswert hochmolekularer Keratinabbauprodukte (Keratose).** (Biochem. Z., **318**, 297, 1947.)
Die durch kurze Einwirkung verdünnter Natronlauge auf Menschenhaare entstandene Alkalikeratose wird trotz nachweisbarer Spaltbarkeit durch Trypsin und Pepsin von Ratten nur mangelhaft ausgenutzt. Als Grund für die gefundene Resistenz wird das Vorhandensein von Diketopiperazinstrukturen angesehen. Andererseits vermag das erhaltene Keratosepräparat (5,36% Cystin) im Fütterungsversuch die bei Eiweißmangelkost auftretenden schweren Leberveränderungen (Nekrobiosen, parenchymale Hämorrhagien) zu verhüten. Eine wesentliche Verlängerung der Lebensdauer der Versuchsratten konnte aber nicht erzielt werden.
Schultze (Marburg)

Fiala, S.-Prag, **Über die Gelbildung von Serumeiweißkörpern durch galvanischen Strom.** (Biochem. Z. **316**, 231, 1944.)
Bei der Einwirkung von 80 Volt Gleichstrom auf Serumeiweißlösungen in einem U-Rohr — unter Benutzung von in Glasröhrchen mit Cellophanböden eintauchende Pt-Elektroden und $^1/_{10}$ n NaCl als Kontaktlösung — findet an der Anode und an der Kathode eine Gelbildung statt. Da die H^+-Ionen infolge ihrer größeren Beweglichkeit und geringen Größe quellungsaktiver sind als die OH^--Ionen, beginnt die Gelbildung an der Anode stets früher als an der Kathode. Als Maß für die Gelbildungsfähigkeit der Serumeiweißkörper dient die gesamte zur Gelbildung nötige elektrische Arbeit. Praktisch erhält man relative Werte durch Auftragen der Stromintensitäten in mA auf Millimeterpapier im Abstand von 30 Sekunden und Berechnung des von der Stromstärke-Zeit-Kurve nach Beendigung der Gelbildung begrenzten Flächenstücks. Bei verschiedenen durch Salzfraktionierung gewonnenen Pseudoglobulinfraktionen aus antitoxischen Pferdeseren erhält man auf diese Weise voneinander stark abweichende „Gelbildungswerte". Die Unterschiede werden, wie beim Diphtheriepseudoglobulin gezeigt wird, nicht durch den Antitoxintiter verursacht. Der Eiweißgehalt hat auf die Gelbildung nur insofern einen Einfluß, als unter einer bestimmten Grenzkonzentration die Gelbildung ausbleibt. Es gelingt jedoch, durch Ermittlung der Kongorubinzahl (Fiala, Klin.

Wschr. **19**, 1105, 1940) den Nachweis zu erbringen, daß zur Gelbildung von gröber dispersen Eiweißlösungen weniger Arbeit nötig ist als von feindispersen. Bei nativen Seren vom Menschen und Hammel läßt sich elektrolytisch überhaupt kein Gel erhalten. Germanin erweist sich als Schutzstoff gegen die Gelbildung an der Kathode, an der Anode bewirkt es die bekannte, bei saurer Reaktion zustandekommende Proteinfällung.

Schultze (Marburg)

v. Hayek, H.-Würzburg, **Reaktionsfähigkeit der Alveolarepithelien und Lungenödem.** (Klin. Wschr. **23**, 187, 1944.)

Eine Vermittlung im Streit, ob die Alveolen unterbrochen mit Epithelzellen und kernlosen Platten ausgekleidet sind oder ob die Kapillaren nackt (bis auf einige Zellen in Nischen) an die Alveolarluft grenzen, ist die Annahme, daß jene Zellen sich flächenhaft ausdehnen und dann wieder abrunden können. Diese Formänderungen können experimentell durch Pharmaka hervorgerufen werden. Beim Ödem der Alveolarsepten verhindern die geschlossenen Epithelien den Flüssigkeitsaustritt in die Alveolen. Beim typischen alveolösen Ödem ist der Verband der Epithelien gesprengt.

Liesegang † (Bad Homburg)

Watson, R. W., **Der Mechanismus der Verlängerung an den Palisadenzellen.** (New Phytolog. **41**, 206, 1942.)

Beim Überführen der Pflanze in helleres Licht tritt in oberen Mesophyllschichten des Blattes eine Stärkeanreicherung ein, und wenn durch weiter gesteigerte Photosynthese die Zuckerkonzentration zu ungunsten der Stärke erhöht wird, findet sich zugleich in den Zellen unter der Oberhaut eine Zunahme der C_H von etwa p_H 6,2 auf annähernd 5,0. Weitere Versuche lassen in der verstärkten Verdunstung durch die Kutikula die Ursache für die Palisadenzellbildung vermuten, durch die Stärkeabbau und Vermehrung osmotisch wirksamer Substanzen eingeleitet und so wiederum durch Wachsen der Vakuole die Ausdehnung (Streckung) der Palisadenzellen hervorgerufen wird.

Pfeiffer (Bremen)

Ursprung A., und G. Blum, **Über die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration des Osmotikums für die Messung einiger osmotischer Zustandsgrößen.** (Boissiera **7**, 311, 1943.)

Entgegen Hertel verhindern C_H-Einflüsse nicht alle osmotischen Messungen, sondern höchstens solche bei extremen p_H-Werten und in Fällen ungeeigneter Glieder der Anionen-Kationen-Reihen. Am Blatte von Vicia vorkommende Schwankungen der Sz_n- und O_g-Werte sind durchaus p_H-unabhängig. Bei Gebrauch von Rohrzuckerlösungen mit frischem oder mit älterem dest. Wasser vorkommende C_H-Differenzen müssen freilich berücksichtigt werden, auch wenn sie keine Schwankungen der Werte über die natürliche Variationsbreite hinaus zur Folge haben.

Pfeiffer (Bremen)

Vieweg, R., und Th. Gast-Darmstadt, **Registrierende Mikrowaage für Diffusionsmessungen an Kunststoffmembranen.** (Kunststoffe **34** 117, 1944.)

In dem durch eine Membran aus dem zu prüfenden Kunststoff abgeschlossenen Glasrohr befindet sich eine Torsionswaage. Die Last des sich auf einem Waagebalken befindlichen Adsorbens wird durch ein Gegengewicht ausgeglichen. Gleichzeitig ist auf der Achse eine kleine stromdurchflossene Drehspule angebracht. Senkt sich der Waagebalken infolge Wasserabsorption, so entstehen in der Spule winkelproportionale Wechselspannungen, da das System von 2 großen, mit pulsierendem Gleichstrom durchflossenen Spulen umgeben ist. Die Wechselspannungen werden gleichgerichtet, in die Spule zurückgeschickt und dabei so weit verstärkt, daß die Rückstellkraft der Spule das Drehmoment des schwereren Waagebalken kompensiert. Gegenüber den sonst üblichen Methoden, die auf einer Messung des Gesamtdampfdruckes hinter der Membran beruhen, weist das Gerät den Vorteil immer konstanten Wasserdampfdruckes im Versuchsraum auf. Somit ist die Menge des am Glase adsorbierten Wassers, die sogenannte Wasserhaut, immer konstant.

Orthmann (Berlin)

Dâmboviceanu, A., H. Roth und E. Angelescu-Bukarest, **Über die Geschwindigkeit des Zuckerverbrauches durch Streptokokken in frischen und regenerierten Nährböden.** (Biochem. Z. **316**, **215**, 1944.)

Werden von einem Erysipelkranken stammende Streptokokken auf synthetischen Nährböden oder auf phosphathaltiger Bouillon gezüchtet und die Keime nach erfolgtem Wachstumsstillstand durch Filtration entfernt, so ist eine erneute Aufzucht von Streptokokken in den Kulturfiltraten nicht mehr möglich, eine Erscheinung, die von Besredka (C. r. Soc. Biol. **89**, 7, 1923) auf die Anwesenheit einer spezifisch antagonistisch wirkenden Substanz von hoher Thermolabilität, einem sogenannten „Antivirus" zurückgeführt wurde. In Übereinstimmung mit Barg (Zbl. Bakt. Orig. I, **101**, 328; **102**, 404, 1927) wurde jedoch gefunden, daß die erwähnte Veränderung der Wachstumsbedingungen nicht auf der Bildung einer wachstumshemmenden Substanz, sondern auf dem Schwund an lebenswichtigen Nährstoffen beruht. So läßt sich eine durch 24stündige Kultivierung von Streptokokken erschöpfter Bouillonnährboden, bei dem der ursprünglich vorhandene Zucker verschwunden und der p_H-Wert von 7 auf 5,4 gesunken war, durch Zusatz von Glukose und Beseitigung der Azidität weitgehend regenerieren, so daß die Kulturerträge dieselben sind wie im Originalnährboden. Wohl aber ändert sich der Entwicklungsrhytmus im regenerierten Nährboden, bei dem die Anpassungsperiode verlängert ist. Da sich jedoch bei bis zu 12mal wiederholter Erschöpfung und Regenerierung keine weitere Veränderung in der Dauer der einzelnen Entwicklungsphasen bemerkbar macht, ist die nach der ersten Regeneration beobachtete Verlängerung der Anpassungsperiode eher auf einen Schwund an vitaminartigen Substanzen aus dem Ausgangsnährboden als auf die Entstehung einer Hemmsubstanz zurückzuführen. Besonders eindrucksvoll wird die Existenz eines derartigen Stoffes durch die Tatsache einer mehrfachen Regenerierungsmöglichkeit erschöpfter Streptokokken-Kulturflüssigkeiten widerlegt.

Fast ebensogut wie Glukose vermögen auch Lävulose und Laktose für Streptokokken ungeeignet gewordene Nährböden zu regenerieren. Die an sich nicht reduzierend wirkende Saccharose besitzt diese Fähigkeit in weit geringerem Grade, was darauf beruht, daß dieses Disaccharid erst enzymatisch in die im Stoffwechsel verwendbaren Monosaccharide gespalten werden muß. Die in Frage

kommende Streptokokken-Saccharose läßt sich in keimfreien Kulturfiltraten nachweisen und besitzt ein Reaktionsoptimum bei p_H 7.

Schultze (Marburg)

Silverberg, R. J., **Sedimentation des Polyomyelitisvirus durch Zentrifugation.** (Science **102**, 380, 1945.)

Bei der beschriebenen Methode 4-stündiger Ultrazentrifugierung (18000 Umdreh./Min.) wird das Virus im Sediment aus 20%, nicht aber aus 1% Salzlösung wiedererlangt, im letzteren Falle muß 10% Normalserum zugesetzt werden. Pfeiffer (Bremen)

Seifriz, W. und Fr. Urbach, **Physikalische Wirksamkeit und Atmung an Schleimpilzen.** (Growth 8, 221, 1944.)

Durch eine sorgfältig geprüfte Methode wird die Geschwindigkeit des Ausbreitens der Plasmodien untersucht. Die normale Ausbreitung ergibt graphisch eine Gerade, bei sehr niedriger O_2-Spannung wird die Flächenzunahme gehemmt, die Strömung aber nicht beeinflußt; aber Äthylengas steigert in allen Konzentrationen bis auf 85% Wachsen und Ausbreiten der Plasmodien. Pfeiffer (Bremen)

Zobell, Cl. E., **Die Rolle der Bakterien in der Bildung und Umbildung der Petroleum-Kohlenwasserstoffe.** (Science **102**, 364, 1945.)

Während Bakterien wahrscheinlich eine wichtige Rolle in Bildung und Umbildung des Petroleums durch Beeinflussung geologischer, geophysikalischer und -chemischer Faktoren spielen, sind sie auch wichtig für den Ursprung des Öls. Die bakterielle Synthese gewisser Petroleum-Kohlenwasserstoffe wird gezeigt, aber es scheint zweifelhaft, ob die bakterielle Erzeugung außer bei Methan handelsmäßig zu empfehlen ist. Wege künftiger Forschung werden untersucht; wo immer Petroleum oder seine Derivate mit Wasser in Berührung treten, sind die möglichen Wirkungen kohlenwasserstoffoxydierender Bakterien zu berücksichtigen. Pfeiffer (Bremen)

Northen, H. T., **Wirkung eiweißdissoziierender Agentien auf die Strukturviskosität des Protoplasmas.** (Biodynamica **3**, 10, 1940.)

Verschieden lange (bis 90 min) in 0,1 mol. Lösungen von Amiden übertragene Algenfäden (Spirogyra) ergeben zufolge dem Verhalten des Plasmas beim Zentrifugieren eine erste Viskositätsabnahme nach 1—2min Behandlung (zurückgeführt auf Dissoziation oberflächlicher Proteine) und nach erfolgter Zunahme (vielleicht infolge Streckung superkontrahierter Molekeln) eine nochmalige Abnahme (gedeutet als Dissoziation im Innern lokalisierter Proteine nach Eindringen der Amide). Bemerkenswert sind auch Versuche begrenzter Reversibilität nach Wässern der Präparate. Pfeiffer (Bremen)

Northen, H. T. und R. MacVicar, **Wirkung von Röntgenstrahlen auf die Strukturviskosität des Protoplasmas.** (Biodynamica **3**, 28, 1940.)

Mit 250 bis 5000 r Einheiten bestrahlte Algenfäden (Spirogyra) ergeben nach Verhalten beim Zentrifugieren nach anfänglicher Abnahme bei längerer Behandlung eine Zunahme der Viskosität selbst über die Kontrollen hinaus; gelegentlich ist eine nochmalige Abnahme und selten wieder eine Zunahme gefunden worden. (Zur Deutung vgl. Northen, ibid. **3**, 10.)

Pfeiffer (Bremen)

Luyet, B. J. und P. M. Gehenio, **Der Mechanismus von Schädigung und Tod durch niedrige Temperatur.** (Biodynamica **3**, 33, 1940.)

Ein ausführlicher Literaturbericht, der auch die kolloidchemische Seite der Frage (Denaturation und Koagulation der Proteine, Ionendissoziation, Verlust der adsorptiven und Wasserbindungskräfte, Synärese und Zerstörung des Protein-Ca-Komplex) berücksichtigt.

Pfeiffer (Bremen)

Husemann, E., und A. Carnap, **Über die Lagerung der Lockerstellen von Cellulosemolekülen in der Faser.** (Naturwiss. **32**, 79, 1944.)

Innerhalb der Cellulosemoleküle (Baumwolle, Ramie) dürften sich in Abständen von etwa 500 Glukoseresten etwa 1000mal schneller als die β-glukosidischen Bindungen spaltende „Lockerstellen" (vgl. Z. physik. Chem. B **52**, 1 und 23, 1942) befinden, die in einer Fibrillendicke von mindestens 300 Å regelmäßig in Ebenen senkrecht zur Faserrichtung angeordnet sind. Kunstfasern zeigen solchen Zerfall nicht, da ihnen wegen der unregelmäßigen Moleküllagerung diese Spaltebenen fehlen. Pfeiffer (Bremen)

Landahl, H. D., **Eine mathematische Analyse der Verlängerung und Einschnürung bei der Teilung der Zelle.** (Bull. Math. Biophys. **4**, 45, 1942.)

Eine für jenen Fall anwendbare Gleichung wird integriert und verallgemeinert und mit dem Verhalten von Eizellen unter verschiedenen Bedingungen verglichen. Der allgemeine Verlauf der Verlängerungs- und Einschnürungskurven wird vorausgesagt und die Größenordnung der Parameter befriedigend gefunden. Durch die Beziehung eines Parameters der Verlängerung zu einem andern der Einschnürung läßt sich der eine aus dem andern ableiten.

Pfeiffer (Bremen)

Landahl, H. D., **Ein Ausdruck für den Elastizitätsgrad eines Eies nach künstlicher Deformation.** (Bull. Math. Biophys. **4**, 139, 1942.)

Von den die Regeneration der ursprünglichen Form bedingenden Kräften besonders wesentlich sind Oberflächenspannung, Membranelastizität und Viskosität. Eine Annäherungsgleichung wird auf ein verlängertes bzw. zusammengedrücktes Ei abgeleitet und mit Versuchsbefunden (Harvey und Shapiro, J. cell. a. comp. Physiol. **17**, 135, 1941) in gutem Einklang gefunden. Die ursprüngliche Oberflächenspannung ist zu niedrig für entsprechende Befunde von Cole (ebend. **1**, 1, 1932), und die reine Viskosität ist ungefähr doppelt so hoch, wie sie nach Heilbrunn sein sollte. [Unberücksichtigt bleibt auch die von Ref. nachgewiesene Nicht-Newtonsche Natur des Eisplasmas.]

Pfeiffer (Bremen)

Rashevsky, N., **Die Dynamik der Zelleinschnürung während der Teilung.** (Bull. Math. Biophys. **3**, 57, 1941.)

Die abgeleitete Näherungsgleichung für den Einschnürungsgrad in den Frühphasen sich teilender Zellen geht in die früher von Young (ebenda **1**, 75, 1939) abgeleitete Beziehung für die späteren Einschnürungsphasen als Grenzfall über.

Pfeiffer (Bremen)

Carey, E. J., **Vergleichende Morphologie der Muskelstreifungen und periodischer Niederschläge in Kapillarröhren.** (Biodynamica **3**, 251, 1941.)
Vor allem an 145 Abb. auf 26 Taf. (meist Photos) wird über die Nachahmung der Muskelstreifung durch jene Niederschläge (Liesegangsche Ringe), über die Polymorphie der Muskelstreifung in Ruhe und bei isotonischen und isometrischen Kontraktionen und über einige Merkmale der Modellniederschläge berichtet (vollkommene Spiralformen auf ebenen Oberflächen, Interferenzmuster zwischen zwei Niederschlagswellen, das Auftreten heller Scheiben vor der fortschreitenden Niederschlagswelle und einer niederschlagsfreien Region zwischen zwei solchen Wellen, Bildung der Niederschläge in gewisser Entfernung vor der vordringenden Welle, mit verschiedenen Substanzen erhaltene morphologische Unterschiede in den Niederschlagmustern, Hemmung durch Luftblasen in den Kapillaren).
Pfeiffer (Bremen)

Winer, B. J. u. A. R. Moore, **Reaktion des Plasmodium von Physarum polycephalum auf physiko-chemische Milieuänderungen.** (Biodynamica **3**, 323, 1941.)
Auf Haferagar gewachsenes Plasmodium zeigt eine Gefrierpunkterniedrigung von 0,23° C (wenn Agar mit balanzierter Salzlösung angesetzt: 0,68°; Plasmodien beider Art können verschmelzen); gegen das Medium strebt das Plasmodium zu einem um eine bestimmte Differenz abweichenden osmotischen Wert. 0,01 mol. Natriumzitrat wirkt zerstörend, $CaCl_2$ > $MgCl_2$ sind dazu antagonistisch. Durch Druck wird die Strömungsbewegung gestoppt. [Polarisationsoptisch ist — entgegen W. J. Schmidt: Ref. — kein Effekt als Stütze für die wahrscheinlich gemachte Quer- und Längskontraktion des Gels gefunden worden.]
Pfeiffer (Bremen)

Gehenio, P. M., **Die Gefrierpunkte lebender und toter Myxomyceten.** (Biodynamica **3**, 347, 1941.)
Durchschnittswerte für totes Plasma —0,37 gegen —0,25° C bei lebendem; Abweichungen bis zu —0,15 bis —0,35° werden mit Veränderungen im physiologischen Zustande erklärt.
Pfeiffer (Bremen)

Beutner R. u. T. C. Barnes, **Elektrische Wirksamkeit von Acetylcholin, Cholin, Epinephrin und Benzedrin.** (Biodynamica, **4**, 47, 1942.)
Mit diesen Substanzen werden gegen eine „Ölphase" Phasendifferenzen meist in der Größenordnung von 1 mV dargestellt; Vers. mit Verdünnen des Azetylcholin werden zur Deutung der „negativen Schwankung" an Nervenfasern herangezogen. Pfeiffer (Bremen)

Uraguchi, M., **Rhythmische Banden in Protoplasma.** (Cytologia, **11**, 332, 1941.)
Eintauchen der Plasmodien (Physarum polycephalum) in Nitrate von Cu, Cd, Pb, Fe, UO_2 und Hg oder Injektion dieser Salze rufen rhythmische Niederschläge der Plasmaproteine, vergleichbar den Liesegang-Ringen, hervor, wobei die Schwermetalle ebenso wie die H^+ wirksam werden und die Schärfe der Isolierung aufeinanderfolgender Ringe von wachsender Eindringungsgeschwindigkeit gefördert wird.
Pfeiffer (Bremen)

Seifriz W., **Torsion in Protoplasma.** (J. Colloid Sc., **1**, 27, 1946.)
Eine im Mikromanipulator aufgehängte Mikronadel schwingt infolge der Strömungsbewegung des umgebenden Plasmodiums (Physarum) in einem Winkel von 40°; die Periode der Schwingung entspricht der halben Periode des rhythmischen Plasmaflusses in einer Richtung vor der Strömungsumkehr. Die Erklärung für dieses Maß folgt aus der abgeleiteten Torsion des Plasmas, für welche schließlich eine molekulare Deutung auf der Grundlage der bekannten Asymmetrie der Molekeln versucht wird.
Pfeiffer (Bremen)

Seifriz, W. u. M. Uraguchi, **Die toxischen Wirkungen von Schwermetallen auf Protoplasma.** (Amer. J. Bot., **28**, 191, 1941.)
Die Giftigkeit 0,05 mol. Lösungen auf Plasmodien von Physarum (nämlich auf die Zeiten zur Aufhebung ihrer Strömungsbewegung) nimmt für die Nitrate ab in der Reihe Ag > Hg > Cd > Tl > Cu > Pb > Zn > Y > Sr > La > Rb, während die Giftigkeit der Nitrate von Fe, Th und U primär von der hohen C_H der Lösungen herrührt. Keine Beziehung scheinen zur Valenz und zur Atomnummer und nur schwache Andeutungen zwischen der Stellung der Schwermetalle im periodischen System und ihrer Giftigkeit zu bestehen; der Vergleich mit der Reihe der Adsorption von 5 der Salze an Holzkohle weist auf eine direkte Beziehung zur Giftigkeit hin. Kurven der Giftigkeit von Ag, Cd und Cu gegen die Konzentration und Kurven der Logarithmen beider ähneln Kurven der Adsorptionsisotherme und ihrer logarithmischen Darstellung. Pfeiffer (Bremen)

Knüchel, F.-Karlsruhe, **Die Wirkung von Thrombin auf die Stabilität von Kolloiden.** (Biochem. Z. **318**, 227, 1947.)
Im Gegensatz zu Zitratplasma vermag Serum die Suspensionsstabilität besonders präparierter sehr feiner Aufschwemmungen von Ton, Feldspat oder Magnesit aufzuheben. Die hierbei auftretende Aufhellung erweist sich (bei photoelektrischer Registrierung) als abhängig vom Gehalt des Serums an freiem Thrombin, das besonders in gereinigtem Zustand stark aggregierend wirkt. Mit Mastix-Suspensionen werden Flockungsreaktionen erhalten, deren Geschwindigkeit parallel zur Gerinnungsaktivität der Thrombinpräparate verläuft. Entsprechend findet unter dem thrombininaktivierenden Einfluß des Erhitzens oder des Zusatzes von Heparin, Hirudin oder Lignin zu Rohthrombin eine Verminderung der Mastixflockung statt, so daß man in den Ergebnissen dieser Arbeit sehr wohl eine Stütze für die kolloidchemische Deutung der Umwandlung von Fibrinogen in Fibrin erblicken kann. Leider wurden pH und Ionenstärke bei der Untersuchung nicht berücksichtigt.
Schultze (Marburg)

Knüchel, F.-Karlsruhe, **Experimentelle Untersuchungen über das Wesen der in Normalserum vorkommenden Paramäzien tötenden Substanz.** (Biochem. Z. **318**, 237, 1947.)
Die toxische Wirkung von Normalserum auf Paramäzien beruht auf dessen Gehalt an Thrombin, das seine Toxizität entsprechend seiner Aktivitätsverminderung durch Lignin- und Heparinzusatz wie auch durch Hitzeeinwirkung einbüßt. Für Prothrombin ist keine tödliche Wirkung auf

Paramäzien nachzuweisen. Ebenso sind Trypsin, Papain und Pepsin ohne schädigenden Einfluß auf Paramäzien. Hieraus geht hervor, daß Thrombin auf kolloidchemischem und nicht auf proteolytischem Wege eine lebensbedrohende Einwirkung auf die Paramäzienoberfläche ausübt.

Schultze (Marburg)

Kiese, M.-Berlin, **Die Reduktion des Hämiglobins.** (Biochem. Z. **316**, 264, 1944.)

Aus kristallisiertem Hämoglobin vom Pferd mit Hilfe von Nitrit hergestelltes Hämiglobin (Methämoglobin) wird von Glyzerinaldehyd, Askorbinsäure und Zystein, wie aus dem CO-Verbrauch in der Warburg-Apparatur ersichtlich, mit physiologischer Geschwindigkeit reduziert. Trotzdem können diese körpereigenen Substanzen bei der natürlichen Hämiglobinreduktion kaum eine besondere Rolle spielen, da sich die von ihnen ausgelöste Reduktion eines hochgereinigten (fermentfreien) Hämiglobins qualitativ (bezüglich der bevorzugten Verdoglobinbildung) und quantitativ (infolge charakteristischer Abweichungen in den Beziehungen zwischen Konzentration und Wirkung, vor allem in der Abhängigkeit von pH) von der Hämiglobinreduktion im Erythrozyten oder durch Erythrozytenextrakte unterscheidet. Die Reduktion in der Blutzelle ist ein fermentativer Vorgang, für den nur Laktat oder Glukose bzw. Abbauprodukte des Glukoseabbaus geeignete H_2-Donatoren sind. Laktat reduziert schneller als Glukose. Die für die Milchsäurereduktion maßgebliche Dehydrase ist auch nach erfolgter Hämolyse wirksam. Sie kann durch Salzfraktionierung isoliert und durch ein rohes H_2-übertragendes Co-Ferment, Triphosphopyridinnukleotid aus Pferdeblut, voll aktiviert werden. Glukose dagegen vermag nach der Hämolyse der Erythrozyten Hämiglobin nicht mehr zu reduzieren, wohl aber gelingt die Reduktion dann noch mit Hexosemonophosphat. In diesem Falle sind abweichend von der Laktatreduktion drei Komponenten beim Reduktionsvorgang beteiligt, das von Warburg, Kubowitz und Christian (Biochem. Z. **227**, 245, 1930) im Erythrozyten nachgewiesene „Zwischenferment", das Triphosphopyridiniumnukleotid und eine noch nicht rein dargestellte Hämiglobinreduktase, die wahrscheinlich ein Flavoprotein ist. An einer Beteiligung dieser Fermente neben der Milchsäuredehydrase an der Hämiglobinreduktion ist nicht zu zweifeln, tritt doch in Versuchen, in denen Glukose und Laktat in „Sättigungskonzentration" angewandt werden, eine Addition der Wirkung ein. Als weitere Stütze für eine voneinander unabhängige Reaktionsweise der die Milchsäure- und Glukosereduktion verursachenden Fermentsysteme wird ein Befund angeführt, nach dem die Hämiglobinreduktion durch Laktat durch geeignete reversibel oxydierbare Farbstoffe wie Nilblau und Naphthochinon nicht beschleunigt wird, wohl aber die durch Glukose und besonders die durch Hexosemonophosphat. Wahrscheinlich ist die Wirkung der Farbstoffe, die an ein begrenztes Oxydations-Reduktionspotential gebunden ist (Indigosulfonate sind unwirksam), eine katalytische. Sie beschränkt sich auf eine Beschleunigung der Reaktion zwischen Hämiglobinreduktase und Hämiglobin. Da die Farbstoffe durch molekularen Sauerstoff leicht oxydiert werden, wird ein beträchtlicher Teil des jeweils reduzierten Farbstoffes der Oxydation durch Hämiglobin entzogen und in O_2-Gegenwart direkt oxydiert, wodurch die bekannte Steigerung des O_2-Verbrauchs der Erythrozyten durch bestimmte Farbstoffe eine einleuchtende Erklärung findet.

Schultze (Marburg)

Kiermeier, F.-München, **Der Einfluß des Gefrierens auf die Wirksamkeit von Fermenten.** (Biochem. Z. **318**, 275, 1947.)

Natürliche Fermente wie Katalase aus Pferdeleber oder Schweinefettgewebe und Lipase aus Schweinepankreas weisen nach dem Auftauen aus dem gefrorenen Zustand häufig aber nicht regelmäßig eine Aktivitätssteigerung auf. Durch wiederholtes Gefrieren tritt jedoch regelmäßig eine Fermentschädigung ein, wobei ein starker Einfluß der Gefriergeschwindigkeit zutage tritt.

Schultze (Marburg)

Hahn, L., **Über die enzymatische Spaltung der Hyaluronsäure. I. Mittlg.: Spaltung durch Mucopolysaccharase aus Säugerboden.** (Biochem. Z. **318**, 123, 1947.)

Hochgereinigte Mucopolysaccharase aus Stierhoden (L. Hahn, Biochem. Z. **315**, 83, 1943) spaltet aus Hyaluronsäure (aus Rinderaugen) keine Monosaccharide ab. Die Endprodukte der Spaltung (Reduktionswert nach Hagedorn-Jensen: 60%) bestehen vielmehr, wie aus ihrem Verhalten gegenüber verd. Mineralsäuren und bei der Adsorptionsanalyse mit Aktivkohle (Verdrängung durch Ephedrin nach Tiselius) hervorgeht, aus einem oder mehreren Disacchariden. Auch die relativ hohe Sedimentationskonstante von 1,9 Svedberg weist auf die Anwesenheit von Oligosacchariden in dem durch die Mucopolysaccharase aus Hyaluronsäure nach Abfall der hohen Ausgangsviskosität entstandenen Depolymerisationsprodukt. Für die reine Hyaluronsäure wurde eine stark von der Konzentration abhängige Sedimentationskonstante von $s = 3{,}9$ Svedberg gefunden.

II. Mittlg.: Abbau zu Monosacchariden. (Biochem. Z. **318**, 138, 1947.)

Stierhoden enthalten außer der Mucopolysaccharase, die Hyaluronsäure zu Oligosacchariden depolymerisiert, noch eine Oligosaccharase, die aus essigsauren Organauszügen durch fraktionierte Fällung mit Bleiazetat und Ammoniumsulfat angereichert werden kann. In Gegenwart der Oligosaccharase entstehen bei der Einwirkung von Hoden-Mucopolysaccharase unter beträchtlicher Erhöhung des Reduktionswertes im Reaktionsgemisch die beiden Monosaccharide Glukuronsäure und N-Azetyl-Glukosamin, die durch Adsorptionsanalyse isoliert werden können.

Schultze (Marburg)

Merten, R., **l- und d-Dipeptidasen.** Eine Unterscheidung und Charakterisierung dipeptidspaltender Fermente in Organauszügen. (Biochem. Z. **318**, 167, 1947.)

Durch die Untersuchung wird die in Vorveröffentlichungen mehrfach geäußerte Auffassung bestätigt, daß in tierischen Organauszügen (Leber, Niere) Gemische zahlreicher qualitativ und quantitativ verschiedener l- und d-Peptidasen vorliegen. Zu ihrem Nachweis wird die Gesamthydrolyse razemischer Dipeptide (Leuzylglyzin, Alanylglyzin, Glyzylleuzin und Glyzylalanin) durch Titration der freiwerdenden Karboxylgruppen bestimmt, während als Maß für die Spaltung der d-Komponente die freiwerdenden d-Aminosäuren manome-

trisch durch ihren O_2-Verbrauch bei der Desaminierung mit Hilfe von gereinigter d-Aminosäureoxydase ermittelt werden. Die manometrische Bestimmungsmethode liefert bei optisch reinem d-Leuzylglyzin dieselben Spaltwerte wie die titrimetrische. Es zeigt sich nun, daß die l-Dipeptidasen meist vollaktiv vorliegen und in großer Fermentverdünnung das l-Peptid stets schneller spalten als die erst in Gegenwart von Metallen, Sulfhydrylgruppen und in großen Konzentrationen nachweisbaren d-Peptidasen die d-Komponente zu spalten vermögen. Meist ist die l-Spaltung unter den optimalen Reaktionsbedingungen der d-Peptidasen gehemmt. Dies ist auch dann der Fall, wenn lediglich die Enzymkonzentration erhöht wird. Trotzdem ist eine 100%ige Spaltung der anfangs angeführten Dipeptide durch individuelle Anpassung der Versuchsbedingungen möglich.

Schultze (Marburg)

VII. Technische Kolloidforschung

h) Leim, Gelatine, Stärke

M. Samec und M. Ferlan, unter Mitwirkung von A. Pajk, **Hydrolyse der Reisschalen.** (Aus einer speziellen Ausgabe der Akademie der Wissenschaften und der Kunst, Ljubljana: Kemične Studije, **1947**, 52—75. Slowenisch mit englischer Zusammenfassung.)

Es werden mehrere Verfahren zur Sakcharifikation der Reisschalen beschrieben. Getrocknetes und gemahlenes Material kann man entweder mit Schwefelsäure oder mit Salzsäure auf eine der folgenden Weisen bearbeiten.

1. Die besten Resultate werden beim Quellen mit 85%iger Schwefelsäure und 5stündiger Hydrolyse mit 10%iger Säure bei 100° C gewonnen. Mit dieser Methode erhielt man 48 g reduzierbaren Zucker aus 100 g getrockneten Schalen, was 60% der gesammten organischen Substanz entspricht. So erhaltener Zucker hat einen angenehmen Geschmack, riecht nach Karamel, gibt Osazon mit dem Schmelzpunkt 187—197° und zeigt eine intensive Pentose-Reaktion.

2. 38,2%ige Salzsäure eignet sich ebenfalls gut für die Hydrolyse. Maximum der Sakcharifikation wird bei 5° C nach 96 Stunden erreicht. Die Ausbeute beträgt 30%. Die Konzentration des Zuckers im Säureauszug kann durch wiederholte Extraktion frischer Schalen mit derselben Säure vergrößert werden. Der Säureauszug ist dunkel, und nach dem Eindampfen der Lösung wird eine weitere Menge des Zuckers karbonisiert.

3. Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure gibt gute Resultate wenn der Vorgang zwischen 150—190° stattfindet. Die optimale Säurekonzentration beträgt 0,9—1,9 Prozent, das optimale Materialverhältnis der Reisschalen zu Säure ist 2 : 10. Der Prozeß ist nach einer halben Stunde beendet. Hier ist auch eine Gegenstrom-Extraktion durchführbar, wobei man vorteilhaft mit einer niedrigeren Temperatur (135°) beginnt und mit einer höheren (190°) endet. Maximale Ausbeute ist 38% (im Verhältnis zum trockenen Rohmaterial).

Die Gärung der Extrakte aus den teilweise ausgelaugten Schalen erfolgt vollkommener als aus den frischen. Es konnte erkannt werden, daß zuerst die Pentosen und erst nachher die gärungsfähigen Hexosen in die Lösung gehen. Durch die Destillation mit Salzsäure ist es möglich reichliche Mengen Furfurol zu erhalten.

E. Matijević (Zagreb)

M. Samec unter Mitwirkung von M. Ferlan, **Kolloidzustand der Amylose und seine Abhängigkeit von den Elektrolyten.** (Aus einer speziellen Ausgabe der Akademie der Wissenschaften und der Kunst, Ljubljana: Kemične Studije **1947**, 19—51. Slowenisch mit englischer Zusammenfassung.)

In einer umfangreicheren Arbeit wurde der Einfluß der Elektrolyte auf den Kolloidzustand der Amylose untersucht. Als Untersuchungsmethoden wurden: 1. die Änderungen der Viskosität, 2. die Symptome der Alterung und 3. die Koagulation der Sole bei Anwesenheit von Azeton oder Alkohol verwendet.

1. Die Amylose-Sole wurden durch Elektrodialyse 2—3%iger, bei 120° gekochter, Lösungen der Stärke erhalten. Die Viskosität frisch erhaltener Sole vermindert sich eine gewisse Zeit. Nach einem Elektrolytzusatz in geringen Konzentrationen fällt die Viskosität, steigt dagegen beim Zusatz größerer Elektrolytmengen. Solche Viskositätsverminderung hat schon I. G. Bungenberg de Jong an Lösungen der löslichen Stärke beobachtet und als eine Folge der Änderung der elektrischen Ladung der Mizellen gedeutet, wie das auch aus der Smoluchowskischen Formel hervorgeht. Bei den äquivalenten Normalitäten steigt der Effekt der Kationen mit deren Valenz. Diese Tatsache wurde mit Hilfe der Ostwaldschen Aktivitäts-Koeffizient-Theorie interpretiert. Für sämtliche Meßergebnisse wurden die Aktivitäts-Koeffizienten berechnet und die Resultate graphisch und tabellarisch dargestellt. Der Autor deutet die Viskositätsänderungen durch den Einfluß der Ionen auf die Hydratation der Mizellenoberfläche. Mit der Steigung der Hydratation erhöht sich die Viskosität.

2. Mit der Alterung der Amylose-Sole fällt die Viskosität, die Trübung wächst langsam, und endlich koaguliert die Amylose. Es wurden die Menge der koagulierten Substanz, die Zeit bis zum Beginn der Trübung und der Koagulation und das Volumen der koagulierten Substanz gemessen. Die Effekte sind verschieden und hängen von der Art der Elektrolyten ab. Es scheint, daß für die Trübungsgeschwindigkeit die Hydratation und für die Menge der koagulierten Substanz die elektrische Ladung der Mizelle entscheidend ist. Das Volumen des Koagulums ist verschieden und hängt von der Menge und der Hydratation der Substanz ab.

3. Ein Zusatz von organischen Lösungsmitteln ruft Koagulation der Amylose-Sole hervor. Die meisten der geprüften Elektrolyte beschleunigen die Koagulation in Anwesenheit von Azeton oder Alkohol, durch einige wird sie jedoch verhindert. Die Aktivitäts-Koeffizient-Theorie kann hier keine Verwendung finden.

Zur Deutung des Einflusses der Elektrolyte ist keine einfache Theorie aufzustellen, sondern man muß die Theorien der Ladungsänderung der elektrischen Doppelschicht, die Theorien der Ionenadsorption und Hydratation und endlich die Theorie der Aktivitäts-Koeffizienten im Auge halten. —

E. Matijević (Zagreb)

q) Kunststoffe

Henning, A., **Vinidur-Rohrleitungen und ihre Verlegung.** (Kunststoffe **34**, 161, 1944.)

In den VDI.-Richtlinien 2010 sind die bei der Verlegung von Polyvinylchlorid gemachten Erfahrungen zusammengefaßt. Die Versuche, die zu diesen Richtlinien führten, werden in dieser Arbeit eingehend behandelt. Es werden in der Reihenfolge der Aufzählung besprochen: spanabhebende und spanlose Bearbeitung, das Biegen, Kleben, Schweißen der Rohre, die Herstellung lösbarer Verbindungen, die Gestaltung von Ausgleichs-, T-Stücken und Krümmern. Zum Schluß wird noch auf die Herstellung, Gestaltung und Befestigung von Vinidurleitungen großen Durchmessers eingegangen. Orthmann (Berlin)

Hauser E. A. und Perry, E.-Cambridge/Mass., **Emulsions-Polymerisation von Styrol.** (J. Phys. and Colloid-Chem., **52**, 1175, 1948.)

Bisher hat die Frage, ob Polymerisation durch die Verwendung von öl- oder wasserlöslichen Katalysatoren beginnt, oder an der Grenzfläche einsetzt, keine Antwort gefunden. Es konnte der Nachweis erbracht werden, daß im Gegensatz zur bisherigen Auffassung Polymerisation in der Ölphase möglich ist.

Es wurde auch nachgewiesen, daß die Quantität des Emulgators und die Art des Katalysators auf die Molekulargewichtsverteilung einen großen Einfluß hat.

Es wurde auch bewiesen, daß eine Mischung von Polymerisaten niedrigen und hohen Molekulargewichts ein Produkt hoher Elastizität ergibt, was ja auch für andere hochpolymere Substanzen schon erwiesen wurde.

Ernst A. Hauser (Cambridge)

Frith, E. M., und R. F. Tuckett, **Das Schmelzen kristalliner Polymere.** (Trans. Faraday Soc. **40**, 242, 1944.)

Zur Berechnung des Schmelzpunktes wird aus statistischen Überlegungen folgende Gleichung abgeleitet:

$$\frac{nA}{RT_m} = n\log\frac{Z-1}{e} + \frac{1}{\theta},$$

(A = latente Schmelzwärme eines Gliedes, n = Zahl der Glieder zwischen zwei Kristallkernen, θ = Anteil amorpher Substanz, Z = Koordinationszahl, T_m = Schmelztemperatur), wobei nur vorausgesetzt wird, daß die amorphen Regionen willkürlich innerhalb des Kristalls verteilt sind. Das thermodynamische Gleichgewicht, das zwischen der kristallinen und amorphen Phase besteht, wird mit Hilfe des sich aus Röntgenaufnahmen ergebenden Bildes der Fransenmizelle diskutiert. Wie aus dem Ausdruck ferner hervorgeht, ist der Schmelzpunkt vom Anteil θ der amorphen Phase und seine Unschärfe von der nichtlinearen Beziehung zwischen θ und der freien Energie des Systems abhängig. Mit Hilfe des bekannten Schmelzpunktes läßt sich über einen weiten Temperaturbereich das Verhältnis amorpher zu kristalliner Phase leicht berechnen. Mit den an Kautschuk, 300 Proz. gedehntem Kautschuk, Polyäthylen und Paraffin mittlerer Kettenlänge gemessenen Werten stimmen die errechneten gut überein.

Orthmann (Berlin)

Herington, E. F. G., **Untersuchung der Polymerisationsreaktion mit Hilfe der Molekulargewichtsverteilungskurve.** (Trans. Faraday Soc. **40**, 236, 1944.)

Es lassen sich 3 Arten von Kurven unterscheiden, die auf folgende Mechanismen zurückgeführt werden können.

1. Die molekulare Ausbeute nimmt mit wachsender Kettenlänge ständig ab.

Kettenabbruchsmechanismus:

a) Aktives Radikal und monomer-abgesättigte Makromolekel

$$P_r + M = M_{r+1},$$

b) Disproportionierung zweier Radikale

$$P_r + P_s + M_r + M_s,$$

c) Aktivitätsübertragung

$$P_r + M = P_1 + M_s.$$

2. Die Kurve beginnt bei sehr geringer Kettenlänge mit Null, durchschreitet ein Maximum und fällt mit zunehmendem Polymerisationsgrad wieder ab.

a) Kombination zweier Radikale

$$P_r + P_s = M_{r+s}.$$

3. Die Kurve beginnt mit einem bestimmten Anfangswert, durchläuft ein Maximum und fällt ab.

a) Es sind dies die Fälle 1 a, 1 b, 1 c, bei denen das Verhältnis von Kettenabbruch zu Kettenwachstum mit der Kettenlänge zunimmt.

b) Gleichzeitige Kombination und Aktivitätsübertragung.

Das Auftreten eines Maximums ist darauf zurückzuführen, daß bei wachsender Kettenlänge die Wahrscheinlichkeit, daß ein Molekel bestimmten Polymerisationsgrades entstehen kann, zunimmt, jedoch die Häufigkeit großer Molekeln mit wachsender Radikalgröße abnimmt. Ist das Verhältnis von Kettenwachstum zu Kettenabbruchsgeschwindigkeit konstant, so liegt das Maximum bei der Hälfte der wahrscheinlichsten Anzahl. Zur weiteren rechnerischen Vereinfachung wird die Konstante β eingeführt, die dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstante der Kettenabbruchsreaktion zur Geschwindigkeitskonstante der Kettenwachstumsreaktion entspricht. Mit ihrer Hilfe lassen sich Kurven unbekannter Art erfassen und in das Schema einordnen.

Orthmann (Berlin)

Gee, G. und H. W. Melville, **Die Kinetik von Polymerisationsreaktionen.** (Trans. Faraday Soc. **40**, 240, 1944.)

In einer allgemeinen Behandlung der Polymerisationsreaktionen werden die zwei Grenzfälle behandelt, bei denen die Lebensdauer des Kettenwachstums gering oder lang ist, verglichen mit der Halbwertzeit des Monomeren. Der erste Fall wird unter der Annahme berechnet, daß der Geschwindigkeitskoeffizient von der Kettengröße unabhängig ist, während beim anderen Fall neben der Unabhängigkeit auch die Abhängigkeit in den Kreis der Betrachtungen gezogen wird.

In einem Fall, bei dem die rechnerischen Schwierigkeiten nicht zu groß sind, wird die Verteilung der Molekelgröße berechnet. Zum Schluß wird die Anwendbarkeit dieser Ergebnisse auf die Polymerisationsreaktionen diskutiert.

Orthmann (Berlin)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Lothar Hock, (16) Marburg/Lahn und Doz. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn
Anzeigenverwaltung: Otto Specht, Frankfurt a. M.-Eschersheim, Häberlinstraße 45
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M.-Griesheim, Einbaumstraße 2 — Lizenz Nr. US-W-2040
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

Soweit die Lagerbestände noch ausreichen, kann sofort geliefert werden:

Technische Fortschrittsberichte

Fortschritte der chem. Technologie in Einzeldarstellungen · Band 48

Entfärbungs- und Klärmittel

Von Dr. W. R. Aehnelt – Frankfurt a. M.

XII/250 Seiten mit 39 Abb. geb. DM 14,–, brosch. DM 13,–

Aus dem Inhalt: I. Allgemeiner Teil — II. Spezieller Teil: Einteilung der Entfärbungs- und Klärmittel — Herstellung der Entfärbungs- und Klärmittel — Kennzeichnung der Entfärbungs- und Klärmittel — Anwendung der Entfärbungs- und Klärmittel — Abtrennung der Entfärbungs- und Klärmittel — Methoden zur Beurteilung des Effektes und Bewertung von Klär- und Entfärbungsmittel — III. Sondergebiete der Anwendung — IV. Wiederbelebung von Adsorptionsmitteln

---

Technische Fortschrittsberichte

Fortschritte der chem. Technologie in Einzeldarstellungen · Band 49

Adsorption von Gasen und Dämpfen

Von Dr. K. Bratzler – Frankfurt a. M.

VIII/218 Seiten mit 97 Abb. geb. DM 14,–, brosch. 13,–

Aus dem Inhalt: Allgemeiner Teil — I. Die theoretischen Grundlagen der Adsorption — Spezieller Teil — II. Herstellung und Untersuchung speziell für die Gas- und Dämpfeadsorptionstechnik geeigneter Adsorptionsmittel — III. Die Adsorption im Laboratorium — IV. Die Adsorption in der Technik

---

Wissenschaftliche Forschungsberichte

Naturwissenschaftliche Reihe · Band 9

Kolloide in der Technik

Von R. E. Liesegang †

2., völlig neu bearbeitete Auflage,

VIII/123 Seiten · Preis gebunden DM 4,70

Aus dem Inhalt: Leim und Gelatine — Leder — Kunststoffe — Zellstoff und Papier — Textil-Industrie — Anstrich-Technik — Bitumen zu Straßenbau — Schmiermittel — Reinigungsmittel — Glas, Keramik — Metalle — Photographie — Nahrungsmittel-Technik

---

Verlag von Theodor Steinkopff Dresden und Leipzig

Auslieferung für die Westzonen: Dr. Dietrich Steinkopff Verlag · Frankfurt am Main

Anfangs 1949 erscheint

Die Thermodynamik des Wärme- und Stoffaustausches in der Verfahrenstechnik

Von

Dr.-Ing. Werner Matz, Frankfurt am Main-Höchst

Etwa XVI und 360 Seiten, mit 114 Abbildungen

Aus dem Inhalt:

I. Allgemeine Grundlagen: Betrachtungsweisen und Darstellungsarten — Zustände und Eigenschaften der Stoffe — Der erste Hauptsatz und die Energie — Der zweite Hauptsatz und die Entropie — Der Gleichgewichtszustand — Das allgemeine Ähnlichkeitsprinzip beim Wärme- und Stoffaustausch — **II. Der Wärme- und Stoffaustausch im Gegenstrom zwischen zwei Phasen** — Das harmonische Poldreieck — Der Wärmeaustauscher — Wärmeaustausch durch Blasen — Anheiz- und Abkühlvorgänge bei Gefäßen — Der Stoffaustausch im Gegenstrom — Ähnlichkeit zwischen Reibung, Wärme- und Stoffaustausch — **III. Wärme- und Stoffaustausch zwischen Dampf- und Flüssigkeit bei einheitlichen Stoffen** — Verdampfungsvorgang — Dampf-Luftgemische — **IV. Wärme- und Stoffaustausch bei der Destillation** — Darstellungsweise der Gemischzusammensetzung — Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit — Die Wärme- und Stoffbewegung bei der Destillation — **V. Wärme- und Stoffaustausch bei der Adsorption** — Allgemeines über Adsorption — Die theoretischen Grundlagen — Die industrielle Ausnutzung der Adsorption — **VI. Wärme- und Stoffaustausch bei der Absorption** — Allgemeines über Absorption — Die theoretischen Grundlagen der Absorption — Die industrielle Ausnutzung der Absorption — **VII. Wärme- und Stoffaustausch bei der Extraktion** — Allgemeine Begriffe und Vergleich mit der Destillation — Theoretische Grundlagen — Die industrielle Anwendung der Extraktion — **Anhang** — Thermodynamische Kreisprozesse in vektoranalytischer Behandlung — Vektoranalytische Grundlagen — Die mechanischen und thermodynamischen Kreisprozesse — **Schrifttum** — **Sachregister.**

Das Buch ist aus der Praxis heraus entstanden und soll dem Ingenieur, dem Chemieingenieur, dem Betriebschemiker und dem Apparatebauer die zum Verständnis des Wärme- und Stoffaustausches erforderlichen wissenschaftlichen Grundlagen vermitteln

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF • FRANKFURT AM MAIN

Kolloid-Fibel

für Mediziner

Von R. E. Liesegang†

3., völlig neubearbeitete Auflage, 32 Seiten

Preis: broschiert DM 1,—

Verlag von Theodor Steinkopff Dresden und Leipzig

Auslieferung für die Westzonen:

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag Frankfurt am Main

Forschungsinstitut

sucht antiquarisch neu zu kaufen:

Ewald, Fajans, von Laue:

Strukturberichte

Band 1 bis 7

erschienen bei:

Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H. Leipzig

Angebote erbeten an:

Silikose-Forschungsinstitut der Bergbau-Berufsgenossenschaft, Bochum

Hunscheidtstr. 12